

キノン添加修正クラフト蒸解における  
キノン化合物の作用動態に関する研究

田 中 潤 治

## 目次

図表目次.....	v
本研究における用語の説明.....	viii
第1編 序論.....	1
第1章 クラフトパルプ蒸解について.....	1
1.1 クラフトパルプについて	
1.2 クラフトパルプの収率向上の必要性	
第2章 蒸解助剤としてのキノン化合物に関する既往の研究.....	4
2.1 キノン化合物を添加した蒸解法の開発	
2.2 蒸解におけるキノン化合物の反応機構	
2.3 キノン化合物による蒸解効果	
2.4 その他のアルカリ性蒸解法におけるキノン化合物添加の効果	
第3章 修正クラフト蒸解法に関する既往の研究.....	17
3.1 修正クラフト蒸解法の提案	
3.2 連続蒸解釜における修正クラフト蒸解法	
3.3 バッチ釜における修正クラフト蒸解法	
3.4 キノン化合物添加修正クラフト蒸解に関する既往の研究	
3.5 キノン化合物添加修正クラフト蒸解に関する課題	
第4章 本研究の目的.....	25
引用文献	
第2編 研究用木材蒸解装置の開発および修正クラフト蒸解におけるキノン化合物添加法の検討.....	29
第1章 緒言.....	29
第2章 実験方法.....	31
2.1 研究用木材蒸解装置の開発	
2.2 使用原料	
2.3 ステンレス製オートクレーブによるコンベンショナル蒸解実験との比較	

2.4	本装置における白液一括添加蒸解	
2.5	本装置における白液分割添加蒸解	
2.6	黒液中のキノン化合物の定量	
第3章	結果および考察	37
3.1	本装置における実験の有効性	
3.2	修正クラフト蒸解の効果	
3.3	DDA の添加時期の影響	
3.4	白液分割比率の影響	
3.5	抽出黒液中のキノン化合物濃度	
第4章	結論	47
	引用文献	
第3編	クラフト蒸解におけるキノン化合物の分布	49
第1章	緒言	49
第2章	実験方法	51
2.1	クラフト蒸解	
2.2	黒液および蒸解チップ中のキノン化合物の定量	
第3章	結果および考察	55
3.1	キノン化合物による脱リグニン促進の比較	
3.2	HPLC によるキノン化合物の定量の再現性	
3.3	白液一括添加蒸解におけるキノン化合物の分布	
3.4	蒸解途中に白液およびキノン化合物を添加した場合の分布	
第4章	結論	65
	引用文献	
第4編	クラフト蒸解におけるキノン化合物の酸化型と還元型の分布	67
第1章	緒言	67
第2章	実験方法	69
2.1	試料	
2.2	黒液および蒸解チップ中のキノン化合物の定量	

第3章 結果および考察.....	70
3.1 HPLCによる酸化型および還元型キノン化合物の定量の有効性	
3.2 白液一括添加蒸解における分布	
3.3 蒸解途中に白液およびキノン化合物を添加した場合における分布	
第4章 結論.....	78
引用文献	
第5編 キノン化合物の酸化還元サイクルの機能を向上させるための研究(I)	
還元剤の添加による脱リグニンの促進 .....	80
第1章 緒言.....	80
第2章 実験方法.....	81
2.1 リグニンモデル化合物を用いたクラフト蒸解	
2.2 還元剤を用いたキノン添加クラフト蒸解	
第3章 結果および考察.....	86
3.1 リグニンモデル化合物を用いたクラフト蒸解	
3.2 還元剤を用いたキノン添加クラフト蒸解	
第4章 結論.....	89
引用文献	
第6編 キノン化合物の酸化還元サイクルの機能を向上させるための研究(II)	
蒸解初期における多糖類の還元性末端の安定化 .....	91
第1章 緒言.....	91
1.1 キノン化合物による多糖類の酸化・安定化	
1.2 キノン化合物による効果向上のための課題	
第2章 実験方法.....	93
2.1 セルロースを用いたキノン添加クラフト蒸解	
2.2 水溶性酸化型キノン化合物の合成	
2.3 水溶性酸化型キノン化合物を用いたクラフト蒸解	
2.4 蒸解における水溶性酸化型キノン化合物の分布	

第3章 結果および考察.....	98
3.1 還元処理セルロースモデル化合物を用いたクラフト蒸解	
3.2 水溶性酸化型キノン化合物(SMAQ および SEAQ)の合成	
3.3 水溶性酸化型キノン化合物を用いたクラフト蒸解	
3.4 水溶性酸化型キノン化合物のクラフト蒸解における分布	
第4章 結論.....	106
引用文献	
第7編 キノン添加クラフト蒸解におけるキノン化合物の浸透処理の効果...	108
第1章 緒言.....	108
第2章 実験方法.....	109
2.1 使用原料	
2.2 キノン化合物の浸透処理	
2.3 クラフト蒸解	
第3章 結果および考察.....	111
3.1 浸透条件の最適化	
3.2 浸透処理の効果	
3.3 液比による影響	
3.4 低液比浸透処理の効果	
3.5 今後の課題	
第4章 結論.....	121
引用文献	
第8編 本研究の総括.....	123
謝辞	
本研究に関連した発表論文	
本研究に関連した特許および学会等の発表	

## 図表目次

### 第1編 序論

Table 1.1 Changes of pulp production in Japan

Fig.1.1 Chemical structures of anthraquinone compounds

Fig.1.2 Proposed redox reaction mechanism of 9,10-anthraquinone (AQ) in alkaline cooking

Fig.1.3 Proposed stabilization mechanism of polysaccharides in alkaline-AQ cooking

Fig.1.4 Proposed mechanism for cleavage of lignin  $\beta$ -O-4 linkage in alkaline-AQ cooking

Fig.1.5 Proposed mechanism for oxidative cleavage of  $\alpha$ -O-4 linkage and following fragmentation in alkaline-AQ cooking

Fig.1.6 Proposed redox reaction mechanism of DDA in alkaline cooking

Fig 1.7 Effects of quinone compound addition in kraft cooking process

Table 1.2 Mill results from DDA trial test

Fig.1.8 Outline of conventional and modified continuous cooking vessels

Fig.1.9 Outline of COMPACT cooking system

Table 1.3 Comparison of pulp yield obtained by cooking tests

Fig.1.10 Course of delignification during kraft pulping of wood shavings from *Pinus sylvestris* L. The effect of the presence of AQ

### 第2編 研究用木材蒸解装置の開発および修正クラフト蒸解におけるキノン化合物添加法の検討

Fig.2.1 The laboratory wood-cooking equipment for optimization of modified cooking

Fig.2.2 Outline of the laboratory wood-cooking equipment for optimization of modified cooking

Fig.2.3 Specific structure of VE-1

Fig.2.4 Temperature profile of kraft cooking

Table 2.1 Comparison of kraft cooking results

Fig.2.5 Effect of split addition of white liquor on relationship between kappa number and pulp yield

Fig.2.6 Effect of split addition of white liquor on relationship between active alkali charge and kappa number

Fig.2.7 Effect of split addition of DDA on relationship between kappa number and pulp yield

Fig.2.8 Effect of percentage of total active alkali charge at the beginning of cooking

Table 2.2 Increase of pulp yield by DDA at split addition ratio of white liquor

Table 2.3 AQ content in black liquor extracted at the middle of cooking

Fig.2.9 AQ content in black liquor extracted at the middle of cooking

### 第3編 クラフト蒸解におけるキノン化合物の分布

Fig.3.1 Temperature profile of the kraft-quinone cooking

Fig.3.2 Chemical structures of quinone compounds

Fig.3.3 Flow diagram of classification of fraction A-C

Table 3.1 Klason lignin (%) contents during kraft-quinone cooking

Table 3.2 Repeatability of AQ determinations by HPLC

Fig.3.4 HPLC chromatogram of anthraquinone extracted with chloroform

Table 3.3 Distribution of quinone compounds (%) in black liquor and cooked chips during kraft-quinone cooking

Fig.3.5 Distribution of quinone compounds (%) in black liquor and cooked chips during kraft-quinone cooking

Table 3.4 Influence of white liquor addition at the middle of cooking (sampling point (3)) on the distribution of quinone compounds (%)

Table 3.5 Influence of timing of quinone compound addition on the distribution of quinone compounds (%)

### 第4編 クラフト蒸解におけるキノン化合物の酸化型と還元型の分布

Table 4.1 AQ content (%) in extracted chloroform with quinone compound measured by HPLC

Fig.4.1 Temperature profile of the kraft-quinone cooking

Table 4.2 Distribution of oxidized and reduced forms of quinone compounds (mg) in black liquor and cooked chips during kraft-quinone cooking

Table 4.3 Distribution of oxidized and reduced forms of quinone compounds (%) in black liquor and cooked chips during kraft-quinone cooking

Table 4.4 Influence of timing of quinone compound addition on the distribution of quinone compounds (mg)

Table 4.5 Influence of timing of quinone compound addition on the distribution of quinone compounds (%)

#### 第5編 キノン化合物の酸化還元サイクルの機能を向上させるための研究(1)

##### 還元剤の添加による脱リグニンの促進

Fig.5.1 Synthesis of  $\alpha$ -guaiacylethyleneglycol- $\beta$ -guaiacyl ether (GEGE)

Fig.5.2 Reaction scheme of GEGE degradation during kraft cooking

Fig.5.3 Temperature profile of kraft cooking using eucalyptus wood

Fig.5.4 Effect of reducing agent on the degradation of lignin model compound

Fig.5.5 Effect of reducing agent on the cooking results

#### 第6編 キノン化合物の酸化還元サイクルの機能を向上させるための研究( )

##### 蒸解初期における多糖類の還元性末端の安定化

Fig.6.1 Reaction scheme of 2-anthraquinol- $\alpha$ -methanesulfonic acid sodium salt (SMAQ) and 2-anthraquinol- $\alpha$ -ethanesulfonic acid sodium salt (SEAQ)

Fig.6.2 Temperature profile of the kraft-quinone cooking

Table 6.1 Recovery of cellulose (%) during kraft- or kraft-AQ cooking

Fig.6.3 The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of SMAQ

Fig.6.4 The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of SEAQ

Fig.6.5 Cyclic voltammogram of SMAQ and SEAQ

Fig.6.6 Effects of quinone compounds addition on relationship between kappa number and pulp yield

Table 6.2 Distribution of quinone compounds during kraft-quinone cooking

#### 第7編 キノン添加クラフト蒸解におけるキノン化合物の浸透処理の効果

Table 7.1 Conditions of impregnation stage

Fig.7.1 Effect of impregnation temperature on the recovery of quinone compounds

Fig.7.2 Effect of impregnation time on the recovery of quinone compounds

Fig.7.3 Effect of active alkali (AA) charge during impregnation on the recovery of quinone compounds

Fig.7.4 Relationship between kappa number and pulp yields given by kraft-DDA cooking

Fig.7.5 Effect of liquor/wood ratio during DDA impregnation on kappa number and pulp yield

Fig.7.6 Relationship between kappa number and pulp yields given by kraft-DDA cooking

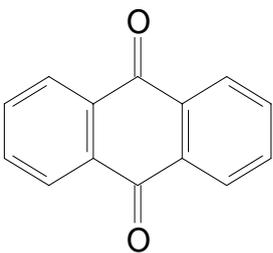
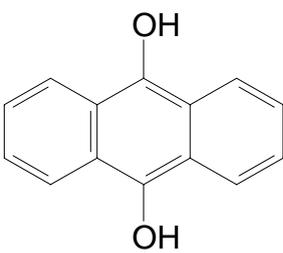
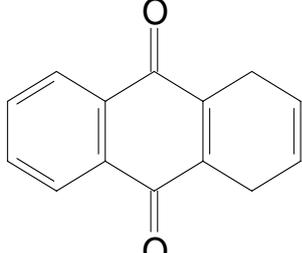
## 本論文における用語の説明

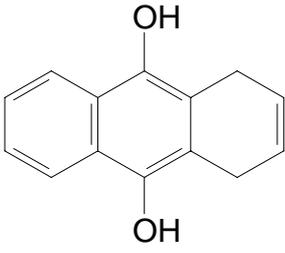
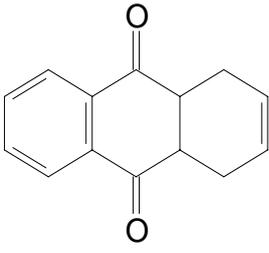
本論文で取り扱った，主なキノン化合物(化学構造式を含む)は本項の最後に示した。

用語	用語の英訳	説明
キノン化合物	Quinone compound	一般にキノン構造，またはヒドロキノン構造を有する化合物の総称を指すが，本論文では，蒸解助剤としてパルプ収率の向上や脱リグニンの促進の効果をもたらす，アントラキノンやアントラヒドロキノン，およびそれらの誘導体を指す。
酸化型キノン化合物	Oxidized quinone compound	キノン構造を有しているキノン化合物。
還元型キノン化合物	Reduced quinone compound	ヒドロキノン構造を有しているキノン化合物。
蒸解	Kraft Cooking	アルカリ性薬液を用いてパルプ化を行う反応。
白液	White liquor	蒸解に用いるアルカリ性の薬液。クラフト蒸解の場合， $\text{Na}_2\text{S}$ と $\text{NaOH}$ を主成分とする。
黒液	Black liquor	蒸解によってパルプ原料から溶出したリグニン等の有機分を含んだアルカリ性薬液。
蒸解液	Cooking liquor	白液・黒液の総称。
バッチ蒸解	Batch cooking	連続蒸解に対して，各操作を不連続的に一回ずつ切り離して行う蒸解。
連続蒸解	Continuous cooking	原料となる木材チップの釜詰め，蒸解液の送液，加熱，循環，ブローを自動的に連続して行う蒸解。
コンベンショナル蒸解	Conventional cooking	連続蒸解において，白液の全量を蒸解釜頂部に添加する蒸解。
修正クラフト蒸解	Modified continuous kraft cooking	理想的な脱リグニン反応を行うために，コンベンショナル蒸解に対して，1970年代に提案された手法に基づいて改良された蒸解。
キノン添加クラフト蒸解	Kraft-quinone cooking	キノン化合物を添加したクラフト蒸解。
キノン添加修正クラフト蒸解	Modified kraft-quinone cooking	キノン化合物を添加した修正クラフト蒸解。
蒸解開始時	Beginning of cooking	パルプ原料が白液と共に蒸解釜に入れられた時点。
蒸解途中	Middle of cooking	蒸解の反応の途中の時点。特に指定がない限り，Hファクター等の規定はない。
蒸解初期	Initial stage of cooking	連続蒸解釜の浸透ゾーンに相当する部分。
蒸解中期	Middle stage of cooking	連続蒸解釜の蒸解ゾーンに相当する部分。
蒸解末期	Final stage of cooking	連続蒸解釜の洗浄ゾーン，あるいはハイヒート洗浄ゾーンに相当する部分。

白液の一括添加	Whole addition of white liquor	白液を蒸解開始時に全量添加すること。
白液の分割添加	Split addition of white liquor	白液中の活性アルカリを分割して添加すること。液比を均一に保つために、蒸留水で希釈して添加している。
黒液抽出	Extraction of black liquor	蒸解途中で黒液の一部を系外に抽出すること。
並流蒸解	Co-current cooking	蒸解釜内のチップの流れ(上部から下部へ)に対して、蒸解液の流れ方向が同じである状態の蒸解。
向流蒸解	Counter-current cooking	蒸解釜内のチップの流れ(上部から下部へ)に対して、蒸解液の流れ方向が逆である状態の蒸解。
浸透処理	Impregnation	蒸解を行う前に、白液およびキノン化合物をパルプ原料内に浸透させることを目的とした処理。
浸透液	Impregnated liquor	浸透工程に用いるアルカリ性の薬液。
液比	Liquor/wood ratio	チップの絶乾重量に対する蒸解液量の比。本論文では単位として L/kg を用いた。
パルプ収率	Pulp yield	蒸解後のパルプとパルプ原料との絶乾重量比。
カップー価	Kappa No.	パルプ中に残留するリグニン量の指標。
パルプ品質	Pulp quality	パルプの収率・粘度・強度・カップー価の総称。
キノン化合物の分布	Distribution of quinone compound	蒸解に添加されたキノン化合物が、蒸解チップの内部あるいは外部に存在すること。本論文では下記フラクション A～C の 3 つに分別した。
フラクション A	Fraction A	蒸解釜内の蒸解チップ外部に存在する黒液中に含まれるキノン化合物。蒸解釜から直接抽出することによって得られる。
フラクション B	Fraction B	蒸解釜内の蒸解チップ内部に存在する黒液中に含まれるキノン化合物。蒸解チップを蒸留水で洗浄・浸漬することによって得られる。
フラクション C	Fraction C	蒸解釜内の蒸解チップを洗浄しても採取されなかったキノン化合物。蒸解チップを木粉にし、クロロホルムで抽出することによって得られる。
キノン化合物の回収率	Recovery	蒸解で添加したキノン化合物重量に対する、回収されたキノン化合物の重量の比。

本論文で取り扱う主なキノン化合物

略称	AQ	AHQ	DHAQ
英名	9,10-anthraquinone	9,10-anthrahydroquinone	1,4-dihydro-9,10-anthraquinone
説明	AHQ の酸化体	AQ の還元体	DDA の酸化体 かつ AHQ の異性体
構造式			

略称	DDA	THAQ	
英名	1,4-dihydro-9,10-dihydroxy anthracene	1,4,4a,9a-tetrahydro-9,10-anthraquinone	
説明	DHAQ の還元体	DDA の異性体	
構造式			

本研究中では，AHQ および DDA はナトリウム塩として取り扱っている。

## 第1編 序論

### 第1章 クラフトパルプ蒸解について

#### 1.1 クラフトパルプについて

薬品の作用で木材を繊維状に離解するパルプ化法，いわゆる蒸解法が出現したのは19世紀後半である<sup>1)</sup>。まずソーダ蒸解法が開発され，続いてサルファイト蒸解法，さらにクラフト蒸解が開発された。日本のパルプ生産量の推移を Table 1.1 に示す<sup>2-4)</sup>。1950年代までは，未漂白でも比較的白色度の高いパルプが得られるサルファイト蒸解法が主流であったが，1960年代以降はクラフト蒸解が主流になった。その理由として以下の項目が挙げられている<sup>1)</sup>。

クラフト蒸解で得られる紙の強度特性がサルファイト蒸解で得られる紙のものより優れている。

パルプ原料として，広葉樹が適用できる。

サルファイト蒸解法に比べて操作がしやすいプロセスであり，さらに，脱リグニン速度が大きいので蒸解時間が短縮できるので，連続式の大量生産型蒸解装置が製作されるようになった。

蒸解廃液から薬品と熱を回収し，再利用する技術が確立された。

二酸化塩素などのパルプ漂白技術が確立されて白色度の高いクラフトパルプが得られるようになった。

現在では，クラフトパルプの生産量は日本の全化学パルプの97%以上，全天然パルプでも70%以上を占めている。

Table 1.1 Changes of pulp production in Japan <sup>2-4)</sup>

(unit: 1,000t)

year	Dissolving pulp	Sulfite pulp	Kraft pulp	Others	Total
1945	15	96	12	120	243
1950	101	208	58	381	748
1960	378	512	996	1,646	3,532
1970	554	404	4,608	3,235	8,801
1980	300	182	6,519	2,787	9,788
1990	187	31	8,721	2,389	11,328
2000	80	8	9,793	1,517	11,398
2007	86	3	9,711	1,097	10,897

Including SCP (Semichemical pulp), CGP (Chemground pulp),  
 TMP (Thermomechanical pulp), RGP (Refinerground pulp), and GP (Ground pulp).

## 1.2 クラフトパルプの収率向上の必要性

近年、蒸解薬品や原油などの原料各種の価格が高騰してきており、国内の製紙各社の採算性を悪化させる一因となっている。また、社会的背景として環境問題、特に地球温暖化問題に関しては緊急に解決すべき課題として様々な政策が打ち出されている。これに対して日本製紙連合会は、1997年に「環境に関する自主行動計画」を策定し、化石エネルギー原単位および二酸化炭素排出原単位の削減目標を定め、植林事業の推進を行うなど積極的な取り組みを行っている<sup>5)</sup>。さらに、化石燃料に代替するエネルギーとしてバイオエタノールが取り上げられ、この原料として木材が注目されており、その製造に関する研究やプロジェクトが盛んに行われている<sup>6,7)</sup>。したがって、今後木材チップの需要が大幅に増加する可能性が考えられる。

以上のことから、クラフトパルプ工場においてパルプを効率的に製造することは、パルプ増産の目的だけでなく、使用薬品の削減に伴う環境保全、そして、化石資源や森林資源を有効に利用する観点からも大変重要である。このようなクラフトパルプの収率を向上させる技術として、キノン化合物の蒸解助剤としての添加、そして修正クラフト蒸解が知られている。

## 第2章 蒸解助剤としてのキノン化合物に関する既往の研究

### 2.1 キノン化合物を添加した蒸解法の開発

キノン化合物を添加した蒸解法の歴史は、1972年に Bach ら<sup>8)</sup>がソーダ蒸解においてアントラキノンスルホン酸ナトリウムを添加し、パルプ収率の増加を報告したことが始まりとされる。1974年には、野村ら<sup>9)</sup>が9,10-アントラキノン(AQ)やその誘導体も脱リグニン速度やパルプ収率の改善に有効であることを特許化し、それ以後、非常に多くのキノン化合物添加蒸解に関する研究が行われた。特に効果が大きかったものとして、AQ、2-メチル-9,10-アントラキノン、2-エチル-9,10-アントラキノン、1,4-ジヒドロ 9,10-ジヒドロキシアントラセン(DDA)、1,4-ジヒドロ 9,10-アントラキノン(DHAQ)、1,4,4a,9a-テトラヒドロ 9,10-アントラキノン(THAQ、DDAのケト異性体)、そして2-*tert*-ブチル-9,10-アントラキノンが挙げられている<sup>10,11)</sup>。これらの化学構造式をFig.1.1に示す。現在この中で工業的に生産され、パルプ工場で蒸解助剤として用いられているキノン化合物は、AQとDDA(ナトリウム塩として使用)である。2008年4月現在、国内のクラフトパルプ工場のうち、9割以上がキノン化合物を使用していると推定される<sup>12)</sup>。

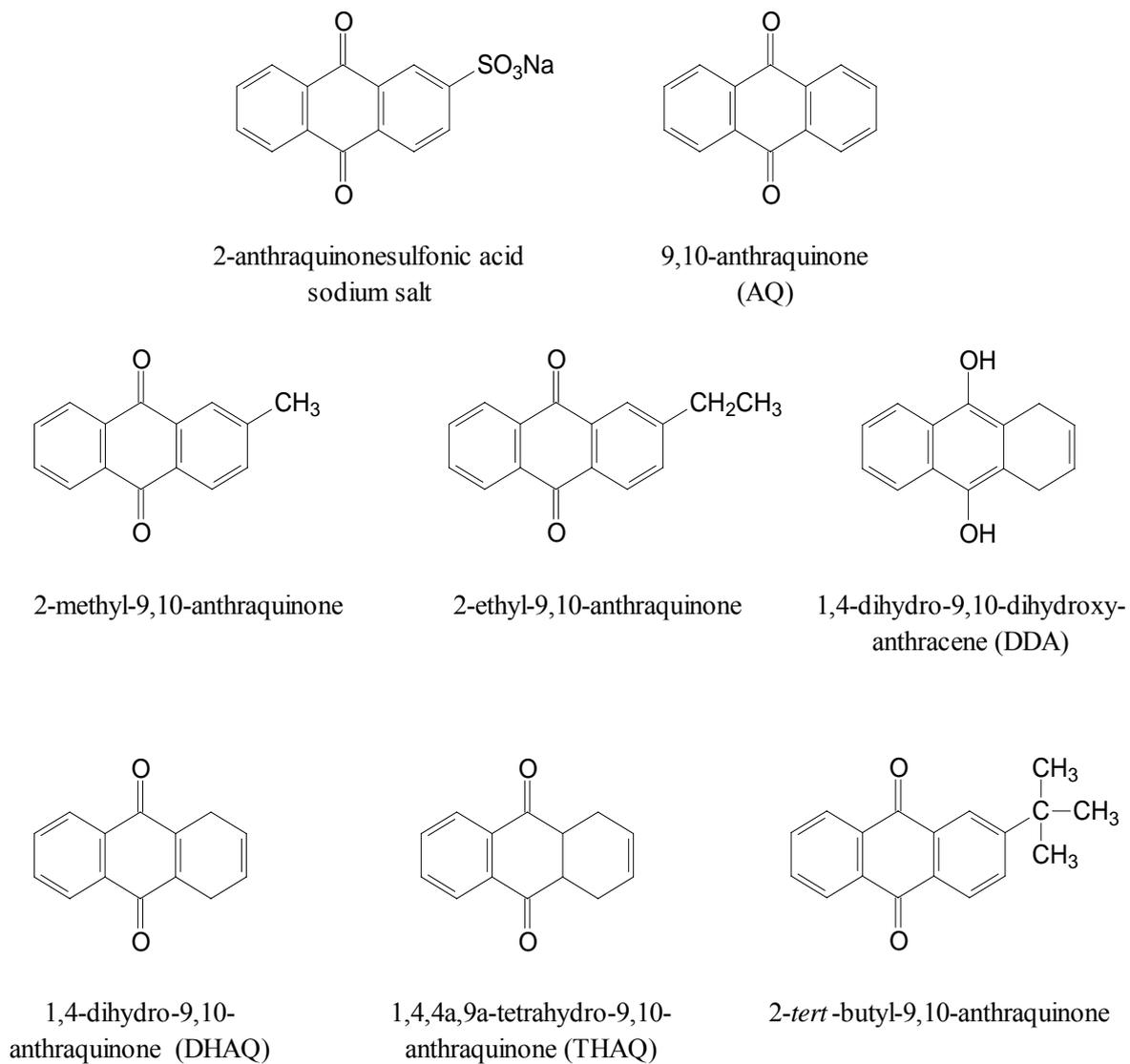


Fig.1.1 Chemical structures of anthraquinone compounds

## 2.2 蒸解におけるキノン化合物の反応機構

蒸解におけるアントラキノン(AQ)の反応機構に関しては、飯塚<sup>13)</sup>や大井<sup>14)</sup>によって総説がまとめられており、Fig.1.2 に示すように、AQが多糖類の還元性末端を酸化すると共に、生成したAHQがリグニンの $\beta$ -O-4結合の開裂を促進するという2つの反応が触媒的に起こるとされている。Gratzlら<sup>15)</sup>が示した各反応機構をFig.1.3とFig.1.4に示す。

AQの多糖類の還元性末端への作用について、Löwendahlら<sup>16)</sup>はAQを添加して蒸解して得られたクラフトパルプの酸加水分解を行い、グルコン酸、マンノン酸、リキソン酸が多く得られたことから、AQの添加により多糖類の還元性末端がアルドン酸基に酸化されることを示した。

一方、リグニンへの作用について、Landucci<sup>17)</sup>は多糖類の還元性末端の酸化によって生成したAQの還元体である9,10-アントラヒドロキノン(AHQ)が、リグニンの $\beta$ -O-4結合の開裂を促進することを示し、Fig.1.4に示すように、フェノール性水酸基を持つモデル化合物から生成するキノンメチドの $\alpha$ 位に、AHQのフェノレートアニオンが求核的に付加して、キノール型付加物からAQが脱離する際の2電子移動により、 $\beta$ -O-4結合が還元的に開裂する機構を提唱した。Giererら<sup>18)</sup>やPoppiusら<sup>19)</sup>も同様の機構を示している。また、Dimmelら<sup>20)</sup>とFullertonら<sup>21)</sup>は、AHQによるキノンメチドの二電子還元はイオニックな過程ではなく、一電子還元が連続しておきるラジカル的な過程であると提唱している。また、Hiseら<sup>22)</sup>はAQ添加ソーダ蒸解実験を行い、蒸解液からコニフェリルアルデヒドが検出されたことから、Fig.1.5のようにAQがリグニンを酸化的に分解する反応も可能であると考えている。なお、彼らによるこの機構は $\gamma$ 位水酸基の酸化を前提としているが、一級水酸基の酸化よりはむしろ $\alpha$ 位の二級水酸基の酸化の方が可能性は高いであろう。 $\alpha$ 位にカルボニル基が導入された場合、 $\beta$ -O-4結合が容易に開裂することはよく知られている。一方、DDAの蒸解における反応機構に関しては、佐藤ら<sup>23)</sup>がDDA添加クラフト蒸解を行い、系内の酸素の有無に関わらずカップー価の低減とパルプ収率の向上が認められたことを報告している。さらに、矢口ら<sup>24)</sup>はリグニンモデル化合物を用いてDDA添加クラフト蒸解を行い、 $\beta$ -O-4結合の開裂が促進されることを示した。これらの結果から、Fig.1.6に示すように、DDAとその酸化体である1,4-ジヒドロ9,10-アントラキノン(DHAQ)との間にも酸化還元サイクルが存在する可能性が考えられる。

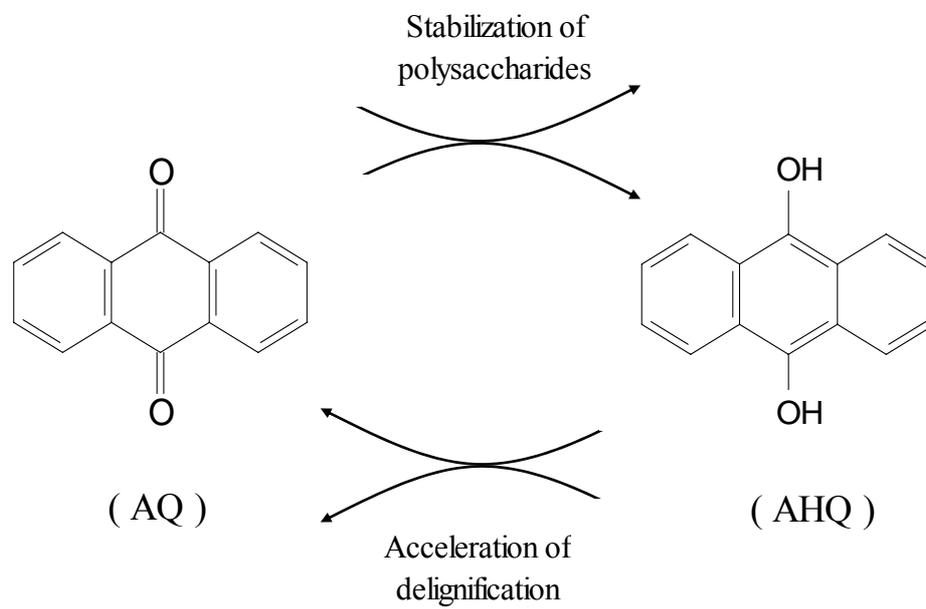


Fig.1.2 Proposed redox reaction mechanism of 9,10-anthraquinone (AQ) in alkaline cooking



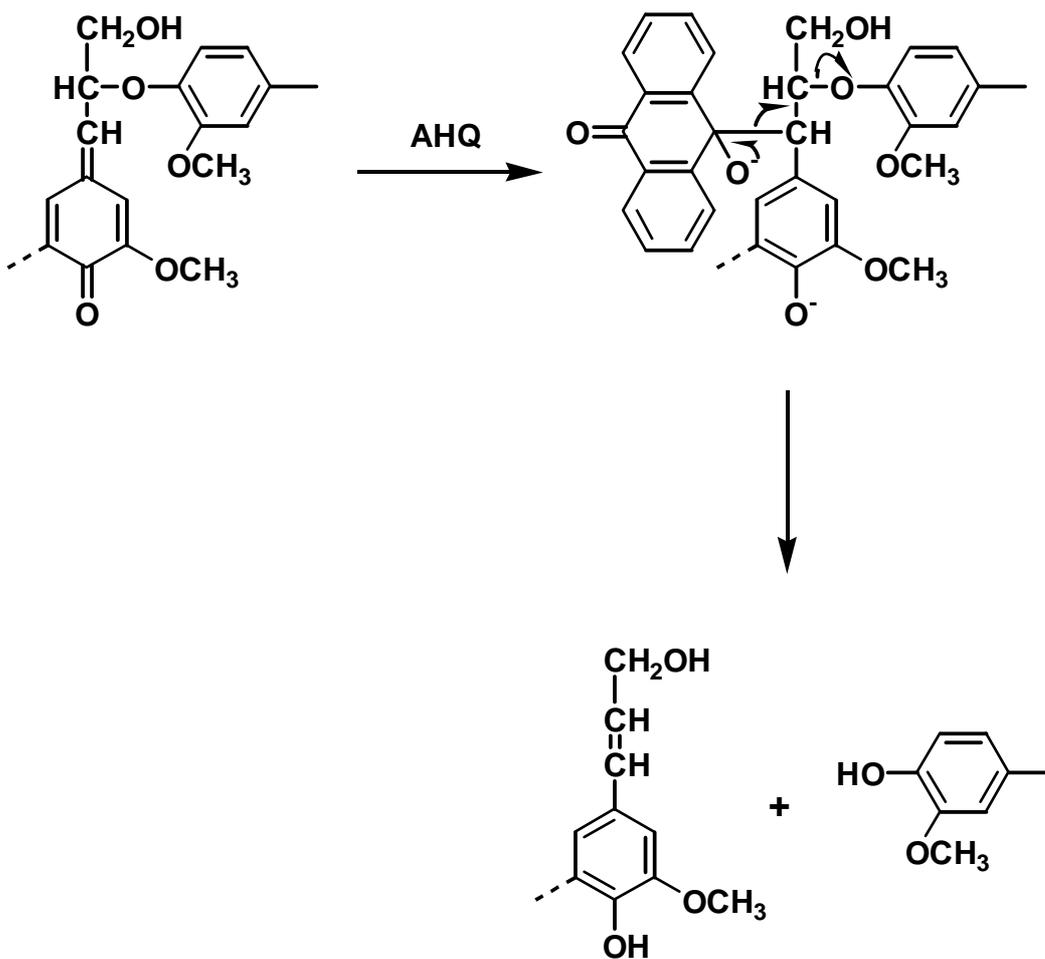


Fig.1.4 Proposed mechanism for cleavage of lignin  $\beta$ -O-4 linkage in alkaline-AQ cooking <sup>15)</sup>

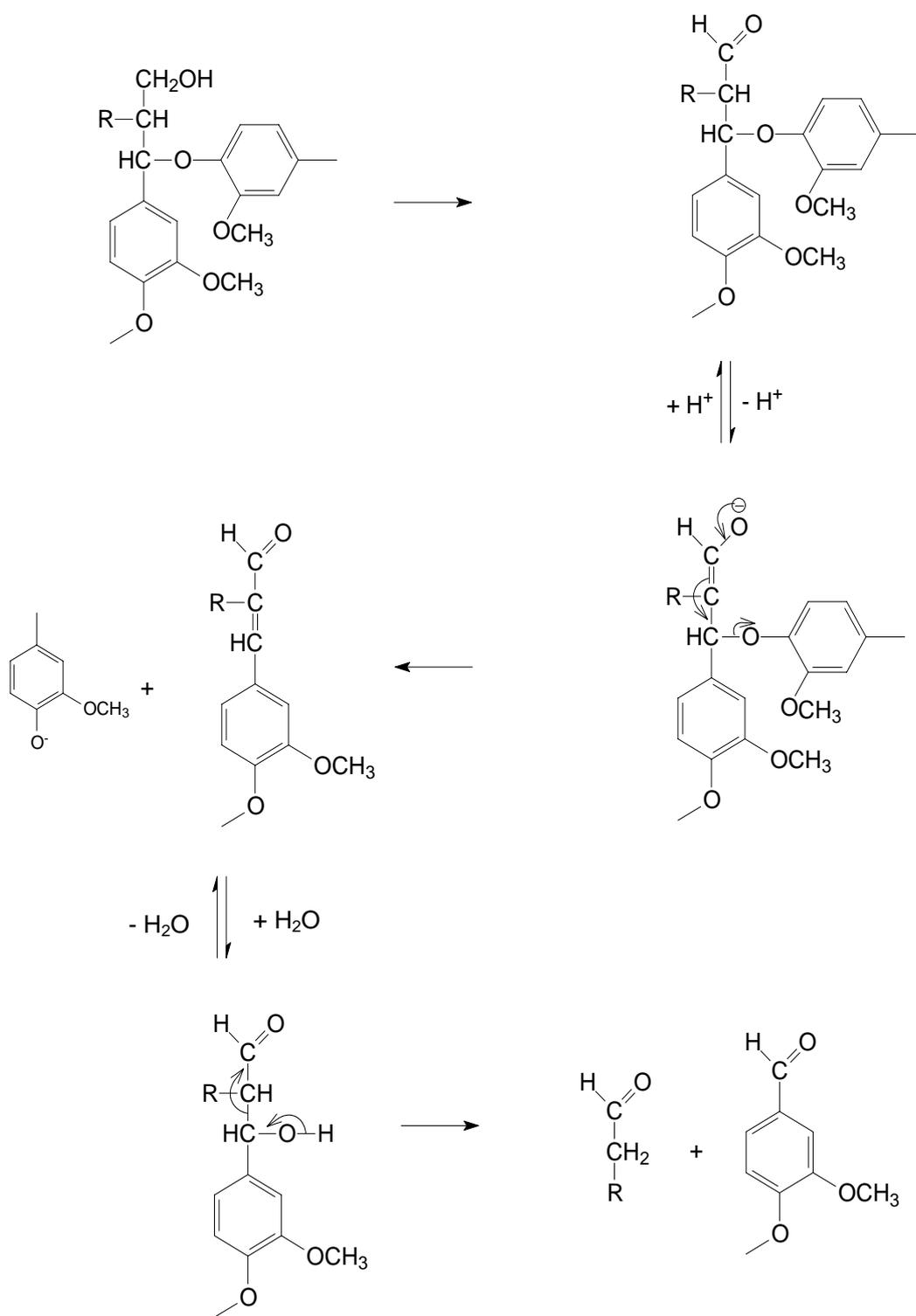


Fig.1.5 Proposed mechanism for oxidative cleavage of  $\alpha$ -O-4 linkage and following fragmentation in alkaline-AQ cooking<sup>22)</sup>

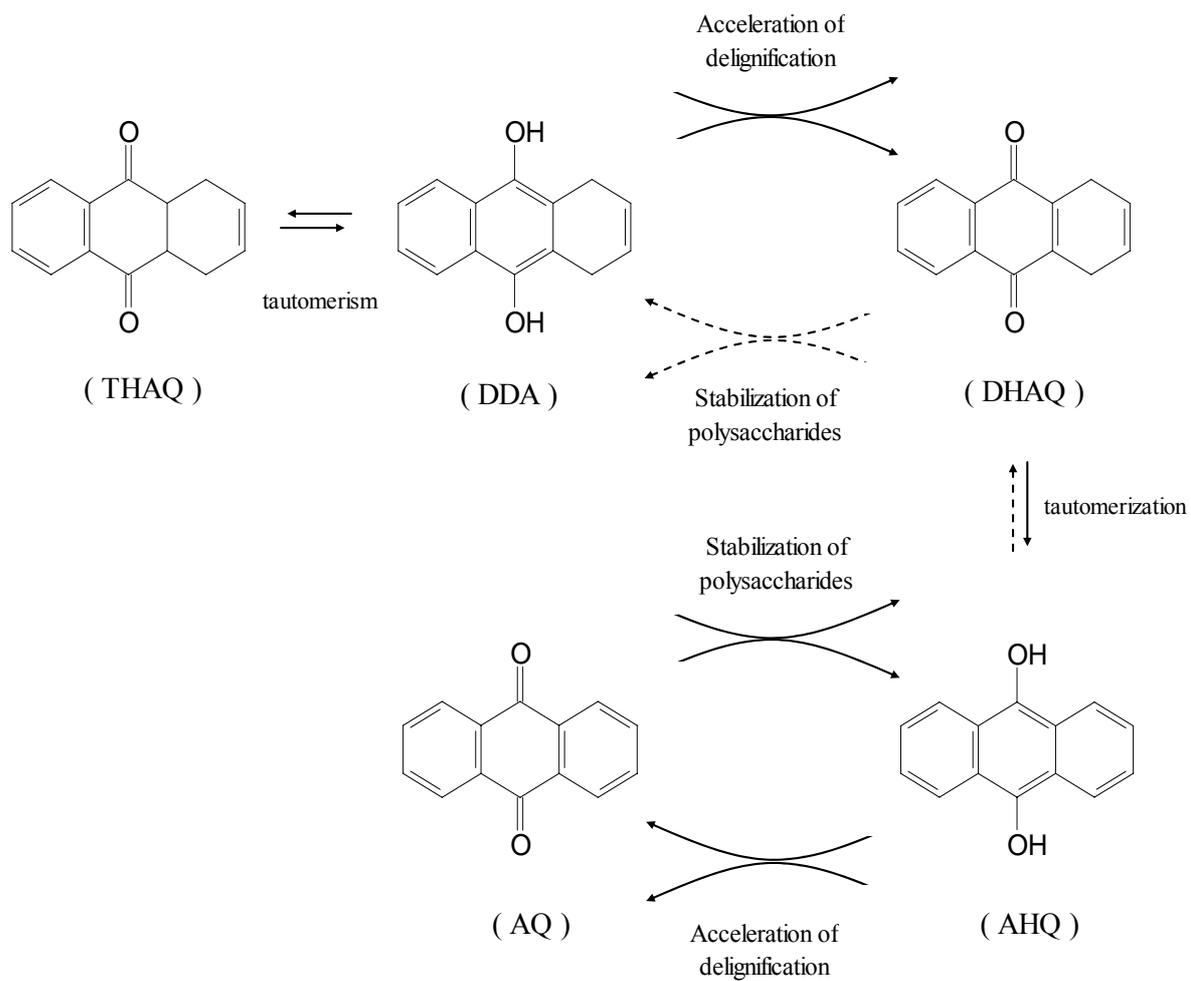


Fig.1.6 Proposed redox reaction mechanism of DDA in alkaline cooking

## 2.3 キノン化合物による蒸解効果

キノン添加クラフト蒸解では、多糖類の還元性末端の酸化と脱リグニンの促進が行われ、示した様々な効果がラボ蒸解実験やパルプ工場における操業によって確認されている。それらの効果をまとめたものを Fig.1.7 に、日本のクラフトパルプ工場で DDA 添加蒸解テストを行った結果の一部を Table 1.2 に示す<sup>25)</sup>。

### パルプ収率の向上

多糖類のアルカリによる反応として、ピーリング反応と加水分解反応が知られている。加水分解反応によって新たに生成するものを含めて、ピーリング反応の原因になる還元性末端に酸化型のキノン化合物は作用(酸化)し、ピーリング反応を抑えることでパルプの収率や粘度を向上させる。佐藤ら<sup>23)</sup>は DDA 添加クラフト蒸解実験(添加率 0.05%)を行い、同一カップー価あたりのパルプ収率が、ブナでは約 2%、エゾマツでは約 2.5%増加したことを報告した。Rajan ら<sup>26)</sup>は針葉樹材を用いて AQ 添加クラフト蒸解実験(添加率 0.1%)を行い、カップー価 30 あたりのパルプ粘度が増加(約 3mPa·s)したことを報告した。パルプ強度については、AQ を添加しても変わらないという報告が多い<sup>26-28)</sup>。しかし、針葉樹クラフトパルプにおいて AQ を添加した場合、明らかに引裂強度が低下した報告<sup>29)</sup>もある。

### 活性アルカリの削減

還元型のキノン化合物による脱リグニンの促進によって、活性アルカリが削減できる。Table 1.2 において、ほとんどの工場で活性アルカリの削減効果が現れたことが示されている<sup>25)</sup>。これによって、回収ボイラーの負荷の軽減や、キルンで使用される重油の削減効果を得ることもできる。

### H ファクターの低減

還元型のキノン化合物による脱リグニンの促進によって H ファクターの低減、すなわち蒸解温度を低下または蒸解時間を短縮することができる。MacLeodら<sup>28)</sup>は針葉樹ソーダストを用いて AQ 添加クラフト蒸解実験(添加率 0.05%)を行い、同一カップー価あたりの

Hファクターを13~21%削減できることを報告した。蒸解温度の低下によって、多糖類の加水分解反応が抑制され、パルプの収率および強度が向上する。もちろん、蒸解釜の加熱に必要なエネルギーも削減できる。蒸解時間を短縮する場合は、バッチ蒸解釜の場合ではサイクルアップ、連続蒸解釜の場合ではチップ供給量を増やすことができ、それぞれパルプの生産効率を上げることができる。Furuya<sup>30)</sup>はバッチ蒸解釜におけるDDA添加トライアルテストを行った結果、蒸解時間を短縮することができ、1日あたりのサイクル数が増加したことを報告した。

### 低銅価蒸解

最近のクラフトパルプ工場は、排水中のダイオキシン前駆物質や有機塩素化合物(Adsorbable Organic Halogens; AOX)を削減するために、ECF(Elemental Chlorine Free)漂白を導入している。これに対して、蒸解工程で銅価をできるだけ下げる目的で、低銅価蒸解を行う研究も行われた。低銅価蒸解では、パルプの収率や強度が著しく低下するが、キノン化合物を添加して蒸解を行うことで、それらの低下を抑えて低銅価の蒸解パルプが得られる。Goyalら<sup>27)</sup>は針葉樹を用いてAQ添加クラフト蒸解実験(添加率0.1%)を行った結果、同一の活性アルカリおよびHファクターにおいて銅価が削減(29.2→22.4)し、パルプ収率が約2%増加し、パルプ強度はほとんど同じであったことを報告した。

### 低硫化度蒸解

クラフト蒸解が持つ重要な問題の一つとして、蒸解液中の硫化ナトリウムに起因して生成する、メチルメルカプタン等の有機硫黄化合物や硫化水素による悪臭の発生が挙げられる。蒸解液中の硫化ナトリウム濃度(あるいは硫化度)を減らすと、これらの悪臭発生量が減らせるが、一方で脱リグニン速度も低下する。このような低硫化度の条件において、キノン化合物を添加した蒸解を行うことで脱リグニン速度の低下を補うことができる。Kutney<sup>31)</sup>はAQ添加クラフト蒸解実験を行い、硫化度とAQによる脱リグニンの相関を調べた結果、AQの0.1%添加した場合、針葉樹材では10~12%、広葉樹材では約16%の硫化度削減効果があったことを報告した。

Fig.1.7 Effects of quinone compound addition in kraft cooking process <sup>25)</sup>

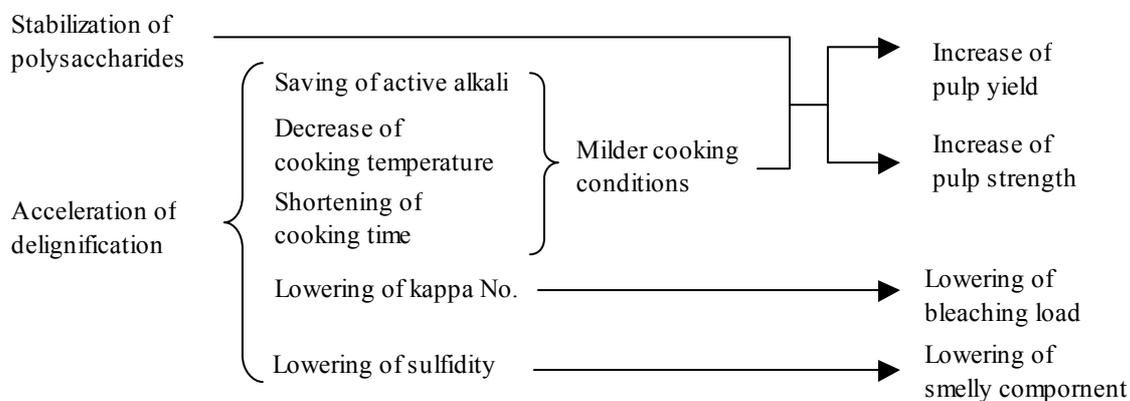


Table 1.2 Mill results from DDA trial test <sup>25)</sup>

Mill	Variety of pulp	Digester	DDA	Results
1	UKP Softwood	Continuous	0.03%	AA -1.5%, Yield +1.5%
2	UKP Softwood	Batch	0.03%	AA -2.0%, Yield +1.8%
3	BKP Hardwood	Continuous	0.03%	AA -1.7%, Yield +1.5%
4	BKP Hardwood	Batch	0.03%	AA -1.5%, Yield +1.5%
5	BKP Hardwood	Continuous	0.03%	AA -0.8%, Yield +0.7%
6	BKP Hardwood	Batch	0.03%	AA -1.5%, Yield +1.0%
7	BKP Hardwood	Batch	0.03%	AA -1.0%, Yield +1.0%
8	BKP Hardwood	Continuous	0.03%	Temp. -3 °C, Yield +1.0%
9	UKP Softwood	Continuous	0.02%	Temp. -3 °C, Yield +1.0%
10	BKP Hardwood	Batch	0.02%	Yield +0.7%
11	BKP Hardwood	Batch	0.05%	Time -30%, Yield +1.5%
12	UKP Softwood	Continuous	0.03%	Temp. -3 °C, Yield +1.4%
13	BKP Hardwood	Batch	0.03%	Temp. -3 °C, Yield +1.0%

## 2.4 その他のアルカリ性蒸解法におけるキノン化合物添加の効果

### ソーダ蒸解

ソーダ蒸解は、水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムを用いて行う。硫化ナトリウムを用いないため、脱リグニン速度がクラフト蒸解に比べて著しく小さい。しかし、キノン化合物の使用によりクラフト法と同等のパルプを得られることが報告されている<sup>32,33)</sup>。さらに、AQ 添加ソーダ蒸解への第二の助剤として、アミン<sup>34,35)</sup>やチオ尿酸<sup>36)</sup>を添加した研究も報告されている。

### サルファイト蒸解

亜硫酸ナトリウムと炭酸ナトリウムを用いる中性サルファイト蒸解(NS)は、叩解性と漂白性に優れる特徴を持つ。Virkola ら<sup>37)</sup>は、NS 蒸解に AQ を添加すると、クラフト蒸解に比べてパルプ収率が 8~10%高くなったことを報告している。一方、アルカリ性サルファイト蒸解(AS)は亜硫酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを用いる。MacDonough ら<sup>38)</sup>は、AQ 添加 AS 蒸解を行い、AQ 添加 NS 蒸解に比べて収率は低かったが、銅価は低く、比引張強さや圧縮強さが高い結果が得られたことを示した。

その他、キノン添加 AS 蒸解にメタノールを組み合わせた蒸解<sup>39)</sup>や、亜硫酸ナトリウムとホルムアルデヒドと DDA を用いた SFQ 蒸解<sup>40)</sup>が提案されている。

### アルカリ - メタノール蒸解

クラフト蒸解に代わる無公害パルプ法として考案されたものであり、中野<sup>41)</sup>はアルカリ - メタノールを用いて蒸解を行うと、クラフト蒸解と同等の低銅価パルプが得られ、パルプ収率も 5%増加することを報告している。さらに、阿部<sup>42)</sup>は AQ を添加することにより、相加的に脱リグニンが促進されることを報告した。

### ポリサルファイド蒸解

ポリサルファイド(PS)蒸解とは硫黄が  $\text{Na}_2\text{S}_x$  の形で白液に溶解している、オレンジ色に呈色した液を用いた蒸解法である。PS によって多糖類の還元性末端が酸化され、パルプ収率が向上することが知られている<sup>43)</sup>。この PS 蒸解において、AQ を添加するとパ

ルブ収率向上と脱リグニン促進への効果が相乗的に現れることが明らかにされている<sup>44)</sup>。AQとPSそれぞれの効果についてはすでに解明されているのに対し、相乗効果が現れる機構については不明の部分が多く、近年でも相乗効果の解明に関する研究が行われている<sup>45,46)</sup>。

## 第3章 修正クラフト蒸解に関する既往の研究

### 3.1 修正クラフト蒸解法の提案

1970年代、スウェーデンでは漂白排水中の有機物、特に有機塩素化合物の量を減らすために、蒸解パルプの収率および強度を損なわずに、できるだけカップー価を低くするクラフト蒸解について多くの研究が行われた。Teder ら<sup>47)</sup>は効率的に脱リグニンを行うためのクラフト蒸解として、4つの原則を提案した。

水酸化物イオン濃度は蒸解中一定に近づけること

水硫化物イオン濃度は特に蒸解初期に高くすること

蒸解液中の溶出リグニン濃度は特に蒸解末期に低くすること

蒸解温度は低くすること

については、白液を蒸解釜の各部に分割して添加する方法、蒸解釜の底部から洗浄液を導入して、中央部から黒液を抽出することにより向流蒸解を行う方法<sup>48)</sup>が考案された。については、黒液を分割して抽出する方法が考案された。これら4つの条件をすべて満たすように蒸解を行うことは非常に困難であるが、できるだけこれらの条件に近づけるべく様々な蒸解法が開発された。それらを総称して修正クラフト蒸解法と呼んでいる。

その後、1990年代に入り、Lindgren ら<sup>49)</sup>は脱リグニンをさらに効率的に進めるための研究を行い、上記の原則に対して、水酸化物イオン濃度は蒸解中高く保たれていれば、溶出リグニン濃度が高くても脱リグニンに対して悪影響を及ぼすことはないことを示した。

### 3.2 連続蒸解釜における修正クラフト蒸解

現在までに、連続蒸解釜における様々な修正クラフト蒸解が開発されている。以下に主な修正クラフト蒸解について説明する。また、各蒸解法におけるチップおよび蒸解液の流れを示した概略図を Fig.1.8 に示す<sup>50,51)</sup>。

#### (A) MCC 法 (Modified Continuous Cooking)

1980 年代前半、初めて開発された修正クラフト蒸解である。MCC 法は白液の分割添加と向流蒸解を組み合わせた 2 段階の蒸解で構成される。1 段目は全活性アルカリの約 7~8 割を添加して並流蒸解を行う。引き続いて、残りの活性アルカリを添加して向流蒸解を行う。Backlund<sup>52)</sup>は針葉樹を用いた実機テストで低カップー価蒸解を行った結果、コンベンショナル法に比べて収率を損なわずに粘度が向上したことを報告した。

#### (B) EMCC 法 (Extended Modified Continuous Cooking)

MCC 法における脱リグニンをさらに進めるために、蒸解釜の洗浄ゾーンにも白液の一部(全活性アルカリの 1~2 割程度)を添加し、蒸解を行う方法である。Jiang ら<sup>53)</sup>は、針葉樹(southern pine)を用いて EMCC 蒸解を行った結果、MCC 蒸解と比べてパルプ収率や強度は維持しながら、パルプ粘度が向上したことを報告した。

#### (C) ITC 法 (Isothermal Cooking)

同じ蒸解釜で H ファクターを変えずに蒸解を行う場合、洗浄ゾーンの温度を上げることで蒸解ゾーンの温度を下げるができる。ITC 法は釜全体を等温度で行うことを特徴とする。Andtbacka ら<sup>54)</sup>は、針葉樹を用いて ITC 蒸解を行った結果、MCC 蒸解に比べて約 10 低い温度で蒸解しても同一のパルプ品質を得られたことを報告した。

#### (D) Lo-solids 法

蒸解末期の有機分濃度を低減させるために、蒸解工程中において黒液の多段抽出を行い、かつ洗浄水を多段添加を行うことを特徴とする方法である。Marcoccia ら<sup>55)</sup>は、浸透ゾーン後の液を系外に抽出することで、それ以後の蒸解ゾーンに持ち込まれる有

機分のうち約 25%が低減し、銅価の減少やパルプ強度の増加が認められたことを報告した。

#### (E) COMPACT 法

この方法は Lindgren ら<sup>49)</sup>の考えに基づき、液比を高く設定することで水酸化物イオン濃度の平準化を行うこと、低温低圧の条件下でチップへの蒸解液の浸透を行うこと、蒸解は並流蒸解で行うことを特徴としている。

### 3.3 バッチ釜における修正クラフト蒸解

バッチ釜を用いたクラフト蒸解は、連続蒸解釜に比べてエネルギー消費が大きいという課題があった。修正クラフト蒸解法のバッチ蒸解への適用においては、蒸解液を置換する際に、取り出した黒液の熱量を用いて次段の蒸解液を加熱する等の工夫により大量のエネルギーが回収できる RDH (Rapid Displacement Heating)法<sup>56)</sup>が開発された。蒸解開始時の熱黒液処理等を特徴としたスーパーバッチ法<sup>57)</sup>が開発され、低銅価蒸解を可能にした。Sezgi ら<sup>58)</sup>は RDH 法における AQ の効果を検討し、パルプ収率が 1%増加したことを報告している。

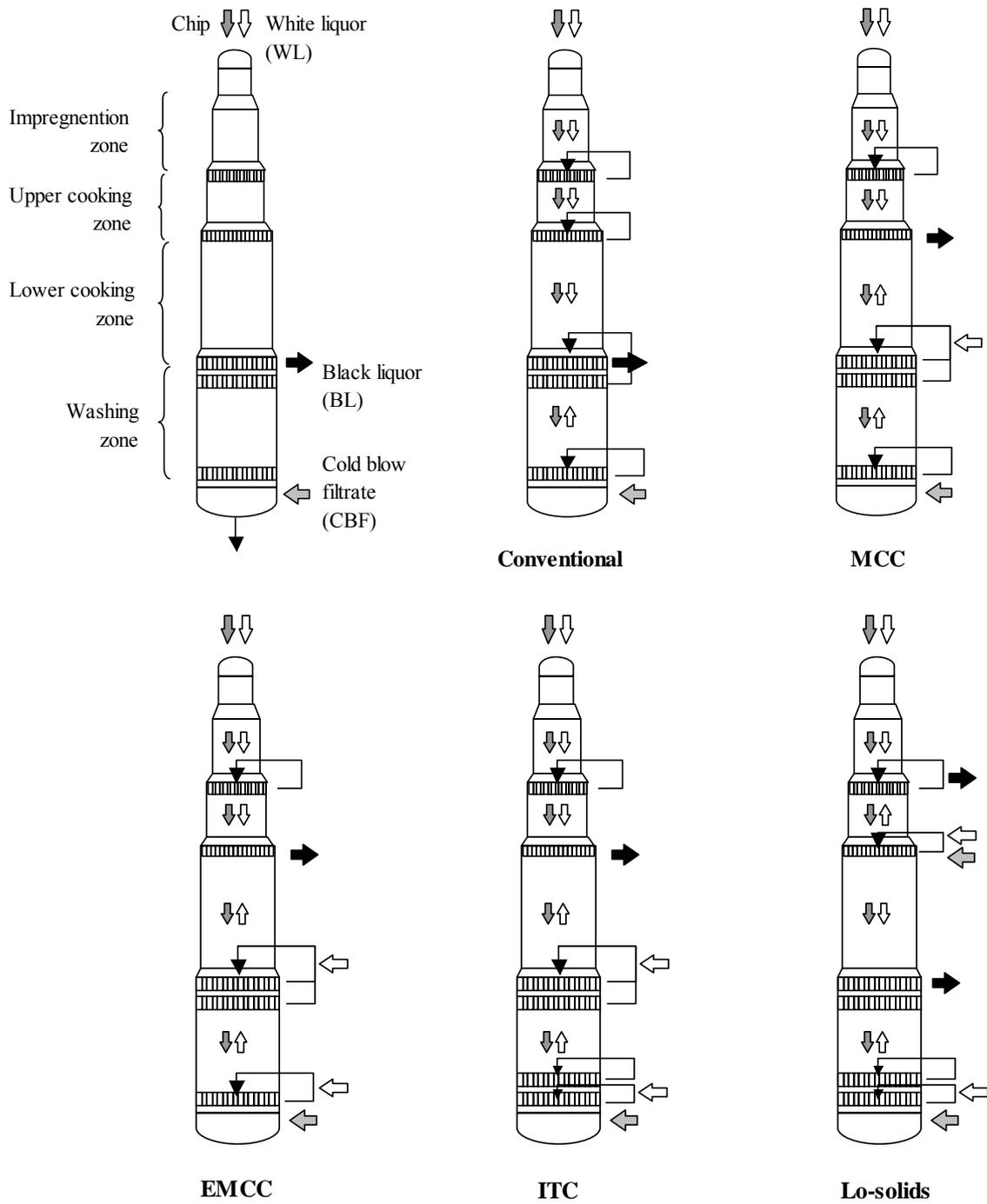


Fig.1.8 Outline of conventional and modified continuous cooking vessels <sup>50)</sup>

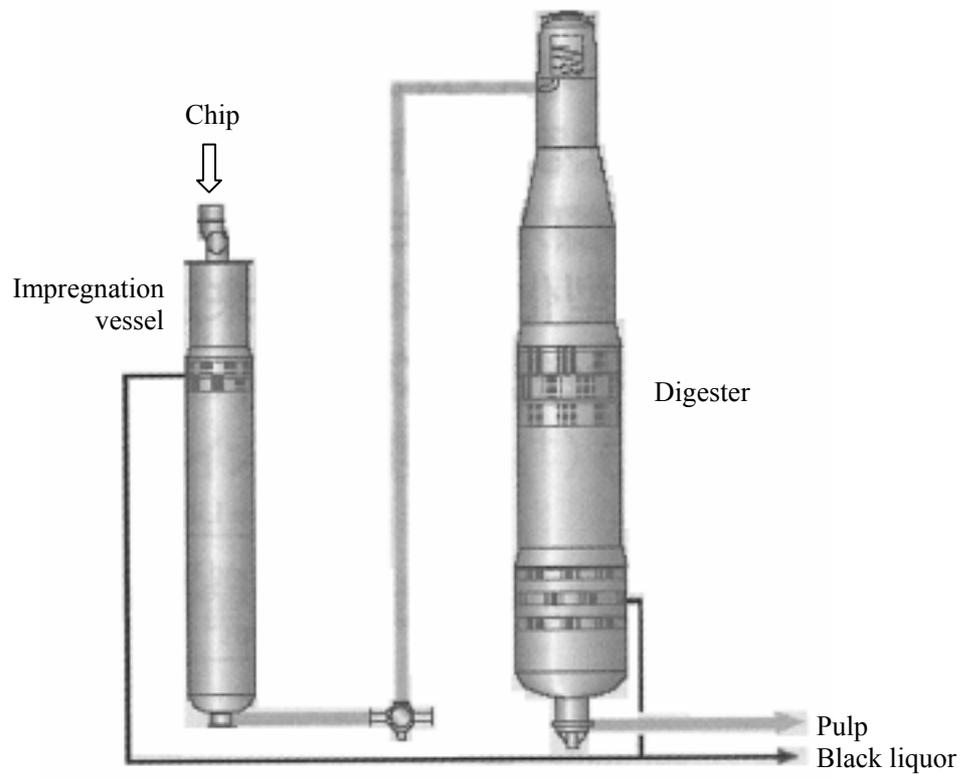


Fig.1.9 Outline of COMPACT cooking system <sup>51)</sup>

### 3.4 キノン化合物添加修正クラフト蒸解に関する既往の研究

国内のクラフトパルプ工場にある連続蒸解釜において、修正クラフト蒸解を導入しているものは約6割程度と推定されている<sup>12)</sup>。この修正クラフト蒸解において、さらなるパルプ品質の向上を目的としてキノン化合物を添加した研究が報告されている。1996年にスペインでLo-solids蒸解釜にAQを添加した実機テストを行ったところ、パルプ収率が2%向上したことが報告され<sup>55)</sup>、コンベンショナル法同様、修正蒸解法でもキノン化合物により効果が得られる可能性が示された。また、研究室でキノン化合物を添加した修正クラフト蒸解を想定した研究例もある。Griffinら<sup>59)</sup>は、針葉樹材を用いてAQ添加修正クラフト蒸解実験を行った結果、Table 1.3に示すように、蒸解開始時のAQの添加はパルプ収率の向上に対して効果を示したが、蒸解途中のAQの添加は、ほとんど効果を示さなかったことを報告した。横山ら<sup>60)</sup>は、蒸解開始時と蒸解途中に添加する蒸解液の活性アルカリの比率を変えたポリサルファイド蒸解実験を行い、ある特定の比率で添加した場合に相乗効果が認められたことを報告した。

Table 1.3 Comparison of pulp yield obtained by cooking tests<sup>59)</sup>

Note: Cooking condition was as follows. Chip: southern pine, total active alkali charge: 18%, sulfidity: 30%, liquor to wood ratio: 4:1, total AQ dosage: 0.1%.

Cooks	Yield (22 Kappa)	Yield (30 Kappa)
Conventional	42.5	44.5
MCC <sup>*1</sup>	43.5	45.0
MCC-AQ in impreg. <sup>*2</sup>	44.5	46.5
MCC-AQ split <sup>*3</sup>	44.0	45.9
MCC-AQ in co-current <sup>*4</sup>	43.0	45.0

\*1: Active alkali was added 11.85% for impregnation stage (beginning of the cook) and 6.15% for co-current stage (at 200 of H-factor).

\*2: AQ was added 0.1% for impregnation stage.

\*3: AQ was added 0.05% for impregnation stage and 0.05% for co-current stage.

\*4: AQ was added 0.1% for co-current stage.

### 3.5 キノン化合物添加修正クラフト蒸解に関する課題

Griffin ら<sup>59)</sup>の研究結果において、蒸解開始時に AQ を添加した場合はその効果が現れたのに対し、蒸解途中に AQ を添加した場合はほとんどその効果が現れなかった理由として、AQ を添加した時にはすでにピーリング反応による収率低下が進んでしまっていることを挙げている。

また、その他の理由として、キノン化合物は蒸解の中期以降は機能していない可能性が考えられよう。しかし、Gierer ら<sup>61)</sup>は Fig.1.10 に示すように、蒸解初期 (Initial phase) だけでなく蒸解中期 (Bulk phase) も AQ の添加効果が現れていたことを示している。したがって、蒸解開始時と蒸解途中との間で AQ の作用動態に違いがあるのかもしれない。また、そのような場合にキノン化合物による差 (例えば、水溶性のものと非水溶性のものとの差) が現れることも考えられるが、それらに関する報告は未だされていない。

また、3.2 で説明した Lo-solid 法では浸透ゾーン後に黒液を一部抽出するが、これは蒸解初期の段階で系内のキノン化合物が減少してしまうことを意味する。これによって、それ以降のキノン化合物による効果が減少する可能性があるが、このことを検証した研究は未だされていない。

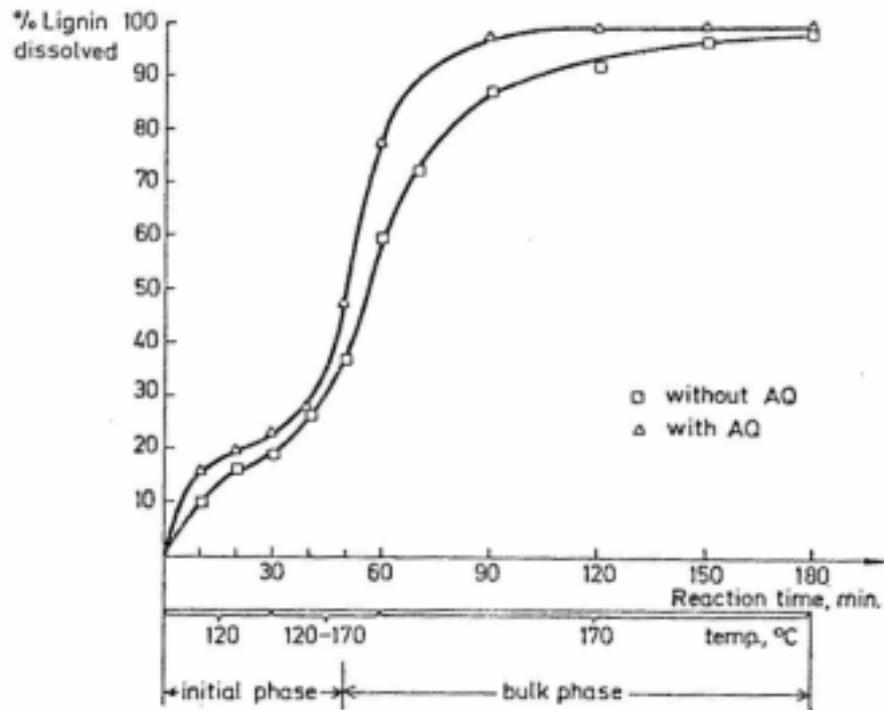


Fig.1.10 Course of delignification during kraft pulping of wood shavings from *Pinus sylvestris* L. The effect of the presence of AQ<sup>61)</sup>

Note: Cooking conditions were as follows. Sulfidity: 30%, liquor to wood ratio: 20:1, AQ dosage: 2.0%.

#### 第4章 本研究の目的

本研究では、進化の過程にあるクラフト蒸解を前提として、蒸解助剤としてのキノン化合物の可能性を明らかにし、適切な蒸解法を見いだすことを第一の目的とした。

さらに、蒸解の進展に沿ってキノン化合物の存在形態を明らかにすることを通じて、キノン化合物の触媒的な酸化還元サイクルを実証的に再検討することを第二の目的とした。

## 引用文献

- 1) 大江礼三郎ら: パルプおよび紙, 日本木材学会編, 文永堂出版, p.32-34(1991)
- 2) 紙パルプ技術便覧, 紙パルプ技術協会, 1992, p.709
- 3) 紙パ技協誌掲載資料, 2000年8月号~2001年4月号
- 4) 紙パ技協誌掲載資料, 2007年8月号~2008年4月号
- 5) 日本製紙連合会, 「環境に関する自主行動計画」, 1997年1月20日発行
- 6) Han, K.H., Ko, J.H. and Yang, S.H.: Biofuels, Bioproducts and Biorefining (1) 135-146 (2007)
- 7) 池田 努, 杉元倫子, 野尻昌信, 真柄謙吾, 細谷修二, 島田謹爾: 紙パ技協誌 61(9) 62-71 (2007)
- 8) Bach, B. and Fiehn, G.: Zellstoff und Papier 21 (1) 3-7 (1972)
- 9) 野村芳禾, 中村正人: 紙パ技協誌 32(12) 713-721 (1978)
- 10) Holton, H.H.: Pulp Paper Canada 78(10) T218-T223 (1977)
- 11) Algar, W.H., Farrington, A., Jessup, B., Nelson, P.F. and Vanderhoek, N.: Appita Journal 33(1) 33-37 (1979)
- 12) 田中潤治: 紙パルプ技術タイムス (11) 1-6 (2008)
- 13) 飯塚堯介: 繊維学会誌, 43(8) 299-305 (1987)
- 14) 大井洋: 紙パ技協誌, 48(4) 9-22 (1994)
- 15) Gratzl, J.S. and Chen, C.L.: Proceedings of 7th ISWPC, Vol.1, Beijing, 1993, p.1-8
- 16) Löwendahl, L. and Samuelson, O.: Tappi Journal 61(2) 19-21 (1978)
- 17) Landucci, L.L.: Tappi Journal 63(7) 95-99 (1980)
- 18) Gierer, J., Lindeberg, O. and Norén, I.: Holzforschung 33 213-214 (1979)
- 19) Aminoff, H., Brunow, G., Miksche, G.E. and Poppius, K.: Paperi ja Puu No.6-7 441.442 (1979)
- 20) Dimmel, D.R., Perry, L.F., Palasz, P.D. and Chum, H.L.: Journal of Wood Chemistry and Technology 5(1) 15-36(1985)
- 21) Fullerton, T.J. and Wright, L.J.: Tappi Journal 67(3) 78-80 (1984)
- 22) Hise, R.G., Seyler, D.K., Chen, C.L. and Gratzl, J.S.: Proceedings of 4th ISWPC, Vol.1, Paris, 1987, p.391-398

- 23) 佐藤惇夫, 野村芳禾, 中村正人, 中野準三, 石津敦: 紙パ技協誌 33(6) 46-53 (1979)
- 24) 矢口時也, 細谷修二, 中野準三, 野村芳禾, 佐藤惇夫, 中村正人: 紙パ技協誌 33(10) 53-59 (1979)
- 25) 堺和昭, 西澤進一郎: 紙パルプ技術タイムス (3) 16-22 (1986)
- 26) Rajan,P.S., Griffin,C.W., Jameel,H. and Gratzl,J.S.: TAPPI Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, 1992, p.985-1004
- 27) Goyal,G.C., Powers,J. and Cronlund,M.: TAPPI Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, 1992, p.1047-1053
- 28) MacLeod,J.M. and Kingsland,K.A.: TAPPI Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, 1988, p.677-683
- 29) MacLeod,J.M., Fleming,B.I., Kubes,G.J. and Bolker,H.I.: Tappi Journal 63(1) 57-60 (1980)
- 30) Furuya,J.: TAPPI Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, 1983, p.549-555
- 31) Kutney,G.W.: TAPPI Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, 1984, p.65-73
- 32) Haldar,R. and Bhattacharya,P.K.: Tappi Journal 70(6) 129-132 (1987)
- 33) Francis,R.C., Bolton,T.S., Abdoulmoumine,N., Lavrykova,N. and Bose,S.K.: Bioresource Technology 99 8453-8457 (2008)
- 34) Obst,J.R.: Tappi Journal 64(3) 171.172 (1981)
- 35) 中野準三, 矢田英律, 北仲由美子: 紙パ技協誌 48(7) 83-89 (1994)
- 36) Werthemann,D.P.: Svensk Papperstidn. 86(9) R82-87 (1983)
- 37) Virkola,N.E., Pusa,R. and Kettunen,J.: Tappi Journal 64(5) 103-107 (1981)
- 38) McDonough,T.J. and Paulson,T.W.: TAPPI Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, 1985, p.471-479
- 39) Patt,R., Kordsachia,O. and Knoblauch,J.: Proceedings of 4th ISWPC, Paris, Vol.I, p.355-360 (1987)
- 40) 大井洋, 石津敦, 中野準三: 紙パ技協誌, 41(8) 708-716 (1987)
- 41) 中野準三: 紙パ技協誌 33(1) 14-19 (1979)
- 42) 阿部善作: 紙パ技協誌 49(6) 42-28 (1995)

- 43) 多賀五郎, 宮尾再青, 西忠志: 紙パ技協誌 18(1) 27-31 (1964)
- 44) 山口章: 紙パ技協誌 38(3) 276-288 (1984)
- 45) Li,Z., Ma,H., Kubes,G.J. and Li,J.: Journal of Pulp and Paper Science 24(8) 237-241 (1998)
- 46) Dimmel,D., Anderson,S. and Izsak,P.: Journal of Wood Chemistry and Technology 23(2) 141-159 (2003)
- 47) Norden,S. and Teder,A. : Tappi Journal 62(7) 49-51(1979)
- 48) Sloman,A.R.: Appita Journal 14(2) 57-62 (1960)
- 49) Lindgren,C.T. and Lindstrom,M.E.: Journal of Pulp and Paper Science 22(8) 290-295 (1996)
- 50) 宮西孝則: 紙パ技協誌 54(12) 84-96 (2000)
- 51) 具延: 第 51 回紙パルプ技術協会年次大会講演要旨集, 名古屋, 2008, p.37-41
- 52) Backland,E.A.: Tappi Journal 67(11) 62-65 (1984)
- 53) Jiang,J.E., Greenwood,B.F., Phillips,J.R. and Becker,E.S.: Appita Journal 45(1) 19-22 (1992)
- 54) Andtbacka,S. and Tibbling,P.: Paperi ja Puu, 76(9) 580-584 (1994)
- 55) Marcoccia,B.S., Laakso,R. and McClain,G.: Tappi Journal 79(6) 179-188 (1996)
- 56) Andrews,E.K.: Tappi Journal 72(11) 55-61 (1989)
- 57) 清野育朗: 紙パ技協誌 47(7) 52-57 (1993)
- 58) Sedzi,U.S., Abuhasan,M.J., Jameel,H. and Chang,H-M.: Appita Journal 45(3) 173-177 (1992)
- 59) Griffin,C.W., Kumar,K.R., Gratzl,J. and Jameel,H.: TAPPI Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Chicago, 1995, p.19-30
- 60) 横山朝哉, 大井洋, 中俣恵一: 紙パ技協誌 58(6) 79-85 (2004)
- 61) Gierer,J., Kjellman,M. and Norén,I.: Holzforschung 37(1) 17-22 (1983)

## 第2編 研究用木材蒸解装置の開発および修正クラフト蒸解におけるキノン化合物添加法の検討

### 第1章 緒言

クラフトパルプ工場におけるパルプ品質の向上技術として、キノン化合物の蒸解への添加<sup>1-3)</sup>や Tederら<sup>4)</sup>によって提案された修正クラフト蒸解の適用が挙げられる。修正クラフト蒸解とキノン化合物の添加を組み合わせることで、さらなるパルプ収率向上が期待できる<sup>5)</sup>。

また、修正クラフト蒸解を想定した研究室における蒸解実験も行われており、キノン化合物の効果が報告されている<sup>6,7)</sup>。その中で、Griffinら<sup>6)</sup>は、針葉樹材を用いてAQ添加修正クラフト蒸解実験を行ったところ、蒸解開始時にAQを添加した場合には同一カッパー価におけるパルプ収率が増加したのに対し、蒸解途中にAQを添加した場合は、効果が小さかったことを報告した。しかし、第1編で述べたように、キノン化合物の効果は蒸解初期から蒸解中期にかけて顕著に現れることが示されており<sup>8)</sup>、修正クラフト蒸解とキノン化合物の添加との組み合わせが、さらなるパルプ収率向上をもたらす可能性はあると思われる。

さらに、修正クラフト蒸解の別の特徴として、蒸解中の有機固形分濃度を低くするために、蒸解中に黒液の一部の抽出を行うことが挙げられる。この手法はLo-solid法<sup>5)</sup>が強く意識をしており、蒸解初期に相当する浸透ゾーン終了後に多くの黒液を系外へ抽出する。この操作により、黒液中に存在するキノン化合物も系外に抽出され、系内のキノン化合物の量が減少してしまうため、その後の蒸解においてキノン化合物によって得られる効果が減少することが考えられる。しかし、このことを検証した研究は未だされていない。

そこで本編では、修正クラフト蒸解で、キノン化合物による効果を検討することを目的として、第一に小型の研究用木材蒸解装置の開発を試み、この装置による修正クラフト蒸解実験の有効性を検証した。第二に、修正クラフト蒸解において、パルプ収率を効果的に向上させるためのキノン化合物の添加方法を検討した。第三に修正クラフト蒸解の特徴の一つである白液の分割添加において、活性アルカリの分割比によるキノ

ン化合物の効果の違いを検討した。そして、第四に蒸解初期での黒液の一部抽出において、抽出した黒液に含まれるキノン化合物を定量し、その後の蒸解への影響について検討した。

## 第2章 実験方法

### 2.1 研究用木材蒸解装置の開発

本装置の写真を Fig.2.1 に、その基本構造を Fig.2.2 に示す。蒸解釜は 500ml 容ステンレス製オートクレーブ(VE-1)で、白液の添加や黒液の抽出などの操作を正確に行うために静置型とした。オートクレーブの加熱はニクロム線ヒーターにより行った。白液を貯溜し、加熱するための容器として、300ml 容ステンレス製オートクレーブを2個(VE-2,3)設置した。これらの容器はラインヒーターにより所定の温度に加温され、白液を任意の分割比率および時間で蒸解釜へ添加可能である。一方、蒸解中の黒液抽出のために、200ml 容ステンレス製容器(VE-4)を設置した。この容器は、予めポンプで脱気し、減圧状態としておくことにより、迅速に任意の容量の黒液を抽出することができる。蒸解釜(VE-1)には、高圧ポンプを接続した蒸解液循環ラインを設けた。この循環ラインはラインヒーターにより加温され、蒸解液の循環によって蒸解釜内の温度を均一に保つ。また、従来は 500ml 容程度のバッチ式蒸解釜を使用して蒸解する場合、実操業の液比条件(3 ~ 4L/kg 程度)を採用すると、液面がチップ嵩高さの半分程度にしか達しないので、蒸解釜を静置した状態で、釜内のチップに蒸解液を均一に浸透させる方法が必要である。そこで、著者は蒸解液を均一に浸透させるために、Fig.2.3 に示すように、蒸解釜内部に攪拌羽の付いたステンレス棒を軸とした網筒を配置した。この網筒にチップを入れ、軸をモーターで回転させて攪拌羽の付いた網筒ごと回転させるようにした。この装置により、低液比条件の蒸解実験が可能になり、連続式修正クラフト蒸解の蒸解液成分の変化を再現することができると思われる。



Fig.2.1 The laboratory wood-cooking equipment for optimization of modified cooking  
a: cooking autoclave (VE-1), b<sub>1</sub>b<sub>2</sub>: white liquor containers (VE-2,3),  
c: black liquor container (VE-4)

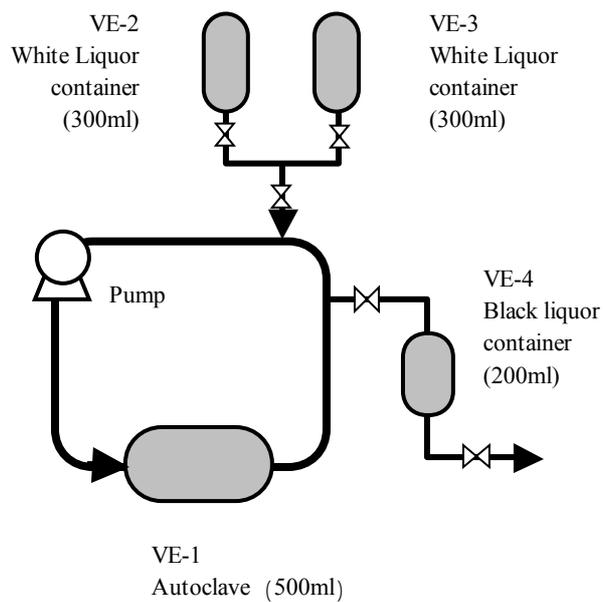


Fig.2.2 Outline of the laboratory wood-cooking equipment for optimization of modified cooking

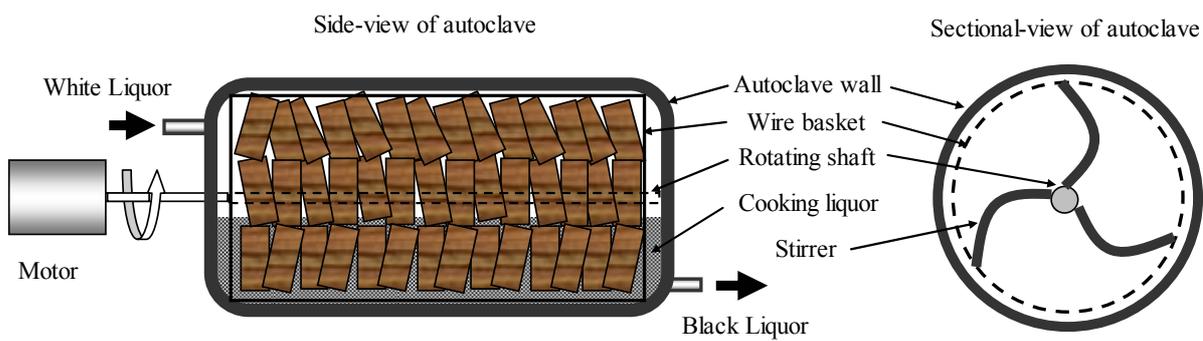


Fig.2.3 Specific structure of VE-1

## 2.2 使用原料

チップは製紙工場より得たユーカリ(*Eucalyptus urophylla*)を用いた。蒸解実験結果のばらつきを少なくするために、チップは樹皮、節、心材部分が含まれるものは除いた。チップのサイズは長さを繊維方向に約 3cm、幅を約 1cm、厚さを約 5mm に切りそろえた。チップ(絶乾相当で 80g)を水に一昼夜浸漬させ、チップ水分変動による実験誤差を抑えるために水分含有量が 50%(含水率 100%)となるように調湿した。白液は硫化ナトリウム九水和物、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム(いずれも和光純薬工業(株)製)の特級試薬を用い、組成が  $\text{Na}_2\text{S}:\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 28.5:71.5:22.5$  ( $\text{Na}_2\text{O}$  換算)になるように調製した。キノン化合物として、1,4-ジヒドロ 9,10-ジヒドロキシアントラセン(DDA)のナトリウム塩(川崎化成工業(株)製, 21 重量%水溶液, 水酸化ナトリウムを 10 重量%含む)を用いた。

## 2.3 ステンレス製オートクレーブによるコンベンショナル蒸解実験との比較

本装置による実験の有効性を検証するために、ステンレス製オートクレーブを用いたコンベンショナル蒸解実験と、本装置による白液分割添加を行わないコンベンショナル蒸解実験との結果の比較を行った。

室温・窒素雰囲気下で含水チップと白液を各装置の蒸解釜に入れ、本装置はニクロム線ヒーターにより蒸解を開始した。一方、ステンレスオートクレーブは回転装置付きのオイルバスに装着し、蒸解を開始した。活性アルカリ添加率は 16.0%、液比は 3.3L/kg、DDA の添加率は絶乾チップ重量あたり 0.05%(AQ 換算)とした。蒸解温度は 1 /分で 155 °C まで昇温し、以後 155 °C で保持し、Hファクター 500 まで蒸解を行った。蒸解釜から取り出したパルプは離解機で解繊した後、洗浄し、105 °C で 8 時間乾燥してパルプ収率を測定した。また、カップー価は TAPPI 法 T236cm-85 により測定した。

## 2.4 本装置における白液一括添加蒸解

含水チップを蒸解釜(VE-1)内に入れ、蒸解開始温度となる 100 にまで加温した。蒸解蒸解液の活性アルカリ添加率は対絶乾チップ 16.0～20.0%、液比は 3.3L/kg、DDA 添加率は、0 または 0.05%(AQ 換算、対絶乾チップ重量)とした。白液は VE-2 に入れ、100 に加熱し、蒸解釜に添加した。その後、Fig.2.4 に示すように循環蒸解液の温度を 100 から 130 まで 1 /分 で昇温させ、130 に維持したまま 30 分間保持した。さらに、1 /分 で 155 まで昇温させて蒸解温度を保持し、Hファクターが 500 になるまで蒸解を行った。蒸解釜から取り出したパルプは離解機で解繊した後、洗浄し、105 で 8 時間乾燥してパルプ収率を測定した。また、カップー価は TAPPI 法 T236cm-85 により測定した。

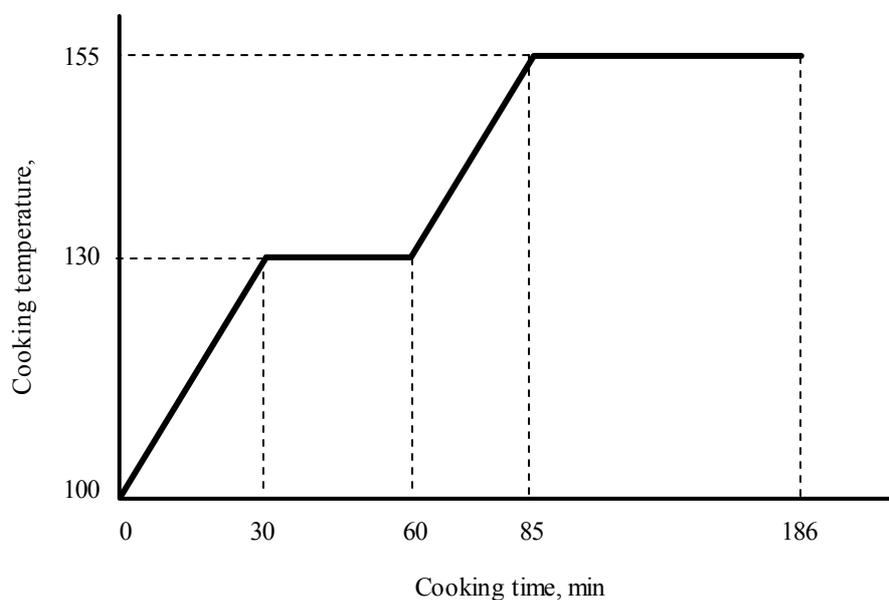


Fig.2.4 Temperature profile of kraft cooking

Note: In the case of split addition of white liquor, black liquor and fresh white liquor are exchanged after 60 min.

## 2.5 本装置における白液分割添加蒸解

白液を第1の白液と第2の白液に分け、その分割比率を 70:30(MCC 法で多く採用されている比率)とした。蒸解中の液比(絶乾チップ重量に対する蒸解液量の比)は 3.3L/kg になるように蒸留水で調整した。第1の白液は VE-2 に入れ、100 に加熱した後蒸解釜に添加した。その後 Fig.2.4 に示した温度プロファイルに従って蒸解を行った。蒸解温度が 130 で 30 分間保持した時点(H ファクター約 15 相当)で、約 70ml の黒液を抽出用容器(VE-4)に抽出し、あらかじめ VE-3 で 130 に加温していた第2の白液を直ちに添加した。なお、黒液抽出と白液再添加の前後で液比と温度が同じになるように、蒸留水で第2の白液の液量を調整し、加温して加えた。DDA に関しては、第1の白液に添加した場合、第2の白液に添加した場合、そして両方の白液に添加した場合について、効果の比較を行った。また、白液分割添加において、第1の白液の分割比率を全活性アルカリの 70%~30%の範囲で変動させた実験も行った。その他の条件は 2.4 項で示した白液一括添加蒸解と同じである。

## 2.6 黒液中のキノン化合物の定量

蒸解途中で抽出した黒液から 10ml をサンプリングし、2ml のクロロホルムを加えて空气中で 10 分間振とうしながら抽出した。その後、クロロホルム層を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)に注入し、キノン化合物を定量した。定量は内部標準法で行い、内部標準物質としてジフェニルを用いた。なお、HPLC 分析条件は以下の通りである。カラム: Wakosil-II5 C18, カラム温度: 40 , 溶離液: メタノール/水(75/25), 流速: 1.0ml/min, 検出: UV254nm。

### 第3章 結果および考察

#### 3.1 本装置における実験の有効性

本装置による実験の有効性を検証するために、従来の蒸解実験で用いられてきたステンレスオートクレーブと本装置とによる蒸解実験結果の比較を行った。得られたパルプのカッパー価とパルプ収率を Table 2.1 に示す。両方の装置で得られたパルプのカッパー価とパルプ収率はほぼ同じ値が得られたため、本装置における蒸解実験の有効性が示された。また、変動誤差を調べるためにカッパー価とパルプ収率との回帰直線における標準誤差を計算したところ、パルプ収率に対して 0.1%以下であった。

Table 2.1 Comparison of kraft cooking results

	DDA	Kappa number (x)	Pulp yield (y)%	Average of x	Average of y	Standard error of y*
Conventional cooking test equipment	-	20.1	49.2	19.9	49.2	0.05
		19.8	49.1			
		19.9	49.2			
	0.05%	16.3	49.1	16.3	49.1	0.03
		16.4	49.1			
		16.1	49.0			
Developed cooking test equipment	-	19.9	49.1	20.0	49.2	0.02
		20.2	49.3			
		20.0	49.1			
	0.05%	16.1	49.0	16.1	49.0	0.01
		16.3	49.2			
		16.0	48.9			

\* Standard error of y given x for a regression line.

### 3.2 修正クラフト蒸解の効果

白液を分割添加した条件と白液を一括添加した条件において、活性アルカリ添加率を変えることによって得られたパルプのカッパー価とパルプ収率との相関を Fig.2.5 に示す。DDA を添加しなかった場合、白液の分割添加( )と一括添加( )を同一カッパー価で比較すると、分割添加の方がパルプ収率は約 0.3%高かった。DDA を添加した場合でも、同一カッパー価で比較すると( と の比較)、分割添加の方がパルプ収率は約 0.3%高かった。これらの結果は広葉樹材の修正クラフト蒸解において、わずかではあるが、パルプ収率の向上が期待できることを示している。一方、DDA 添加の効果について見ると、白液の一括添加( と の比較)、分割添加( と の比較)とも、同一カッパー価で比較すると、DDA の添加によりパルプ収率が 1.5%向上した。

つぎに、白液の分割添加と一括添加における、活性アルカリ添加率と得られたカッパー価との相関を Fig.2.6 に示す。活性アルカリ添加率 18%で比較すると、DDA を添加していない場合、白液の分割添加を行うことによって( と の比較)カッパー価が約 0.5 ポイント低下した。DDA を添加した場合でも( と の比較)、カッパー価が約 0.5 ポイント低下した。

以上の結果から、本装置での白液分割添加により、初期活性アルカリ濃度を低くし、その濃度を蒸解全般にわたって一定に近づけることで、パルプ収率の増加やカッパー価の低減をもたらすという修正クラフト蒸解の特徴を再現できることが明らかとなった。さらに、その修正クラフト蒸解において、DDA 添加によるパルプ収率の向上が明確に認められた。

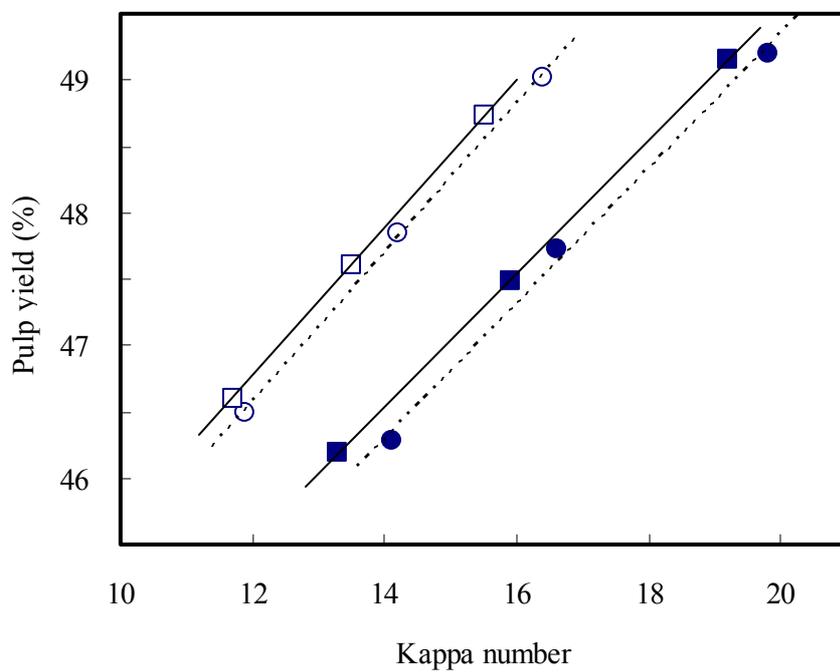


Fig.2.5 Effect of split addition of white liquor on relationship between kappa number and pulp yield

Legend:           : 100%\*1,           : 70%\*1,  
                  : presence of DDA\*2,           : absence of DDA.

\*1: Percentage of total active alkali charge at the beginning of cooking.

(Total of active alkali charge: 16.0, 18.0, 20.0% based on weight of the oven-dried wood)

\*2: DDA was added at the beginning of cooking.

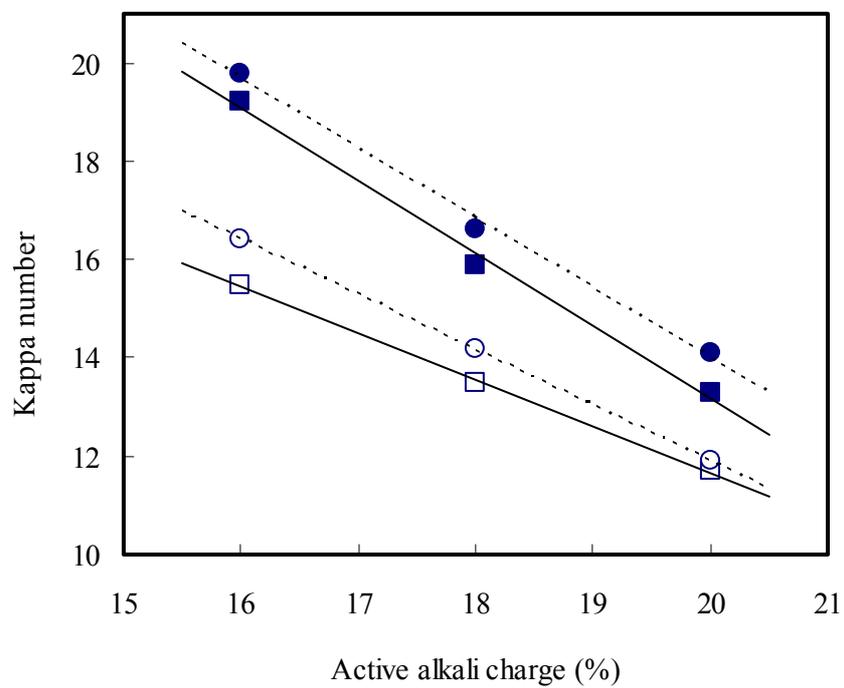


Fig.2.6 Effect of split addition of white liquor on relationship between active alkali charge and kappa number

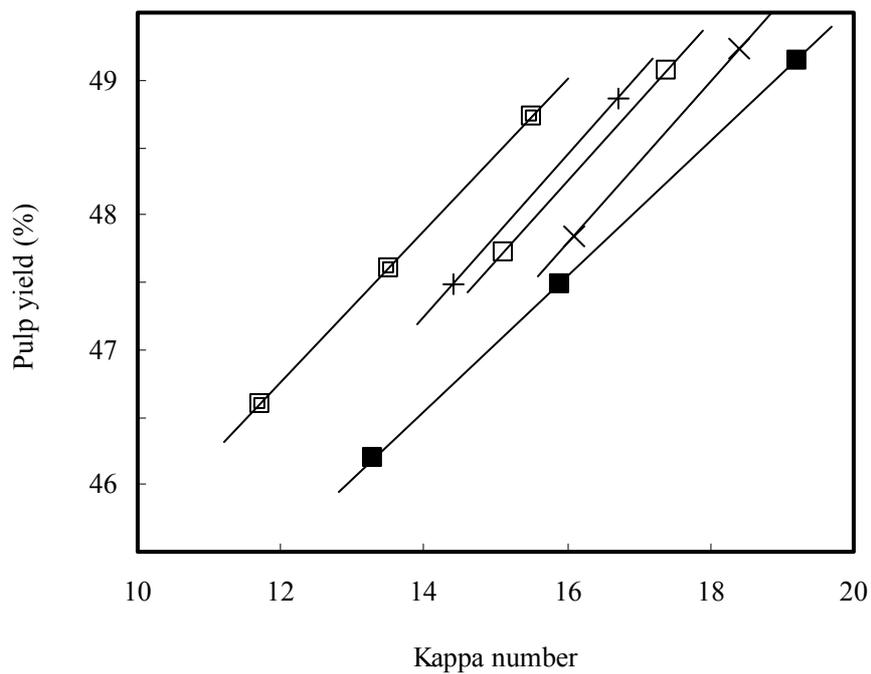
Legend:       : 100%\*<sup>1</sup>,       : 70%\*<sup>1</sup>,  
               : presence of DDA\*<sup>2</sup>,       : absence of DDA.

\*1: Percentage of total active alkali charge at the beginning of cooking

\*2: DDA was added at the beginning of cooking.

### 3.3 DDA の添加時期の影響

白液の分割添加実験において、DDA を第1の白液や第2の白液に添加した場合の、銅価とパルプ収率の関係を Fig.2.7 に示した。同一銅価で比べると、DDA を第1の白液に添加した方( )が、第2の白液に添加する場合(×)よりもパルプ収率が向上した。また、明らかに第1の白液に全量添加した条件(回)が、第1の白液と第2の白液に半量ずつ添加した条件(+ )よりもパルプ収率が高かった。したがって、DDA 自体は分割添加するより、蒸解開始時に一括して全量添加する方が高い効果が得られることが示された。この理由として、DDA は蒸解開始時に添加した場合、白液とともにチップ内へ浸透して効果を現すのに対して、蒸解途中で添加した DDA は、すでに蒸解液で満たされているチップ内へは浸透しにくいいため、効果が小さくなったのではないかと考えられる(第3編で詳細な検討を行った)。また、前述した Griffin ら<sup>6)</sup>による報告では、第2の白液に添加した場合、キノンの効果はほとんど現れていなかったのに対し、本研究では、明確に効果が現れていた。この理由として、本研究では小さいサイズのチップを用い、蒸解釜内で攪拌羽を回転させながら蒸解させているので、蒸解液の攪拌が良く行われ、DDA がチップ内へ浸透しやすくなっていた可能性が考えられる。



Legend: 0:0,  
 × 0:0.025,  
 0.025:0,  
 + 0.025:0.025,  
 ◻ 0.05:0.

Fig.2.7 Effect of split addition of DDA on relationship between kappa number and pulp yield

Note: DDA addition (%) on wood at the beginning and the middle of cooking.

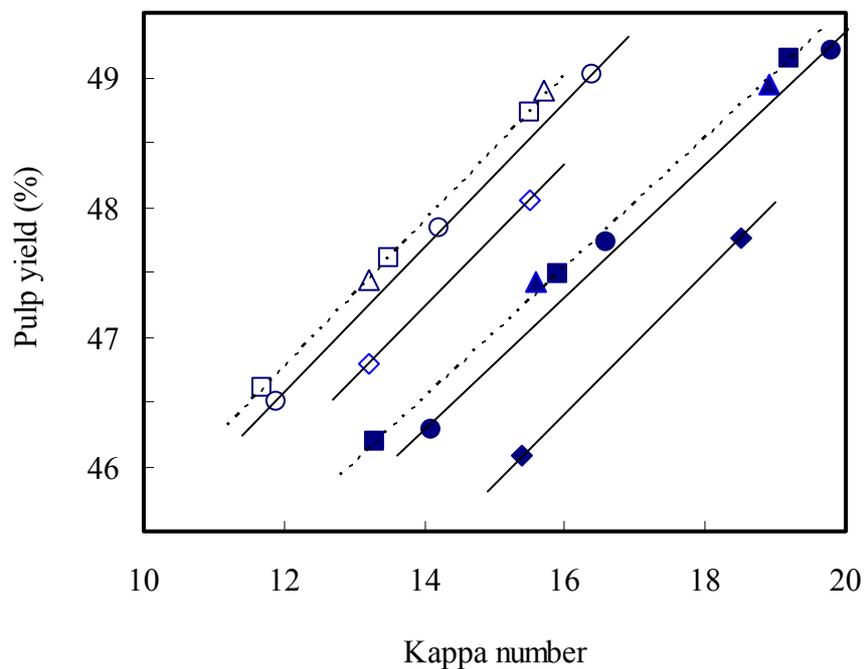
The range of total active alkali charge was 16.0 ~ 20.0% based on weight of the oven-dried wood.

Split ratio of white liquor was 70:30.

### 3.4 白液分割比率の影響

白液の分割添加実験において、第1の白液と第2の白液の活性アルカリの分割比率を変えた条件における、カップー価とパルプ収率との相関を Fig.2.8 に示す。DDA を添加しない場合、同一カップー価で比較すると、第1の白液に 50%添加した条件( )と 70%添加した条件( )では、ほぼ同じパルプ収率であった。しかし、第1の白液に 30%添加した条件( )ではパルプ収率が約 0.9%も低くなり、一括添加( )よりも悪いパルプ収率となった。第1の白液のみに DDA を添加した場合についても実験を行ったが、同様の結果が得られた。この理由として、第1の白液に 30%添加した条件では蒸解中期におけるアルカリ濃度が高くなるために、脱リグニン選択性が低下してセルロースの分解が進んだことが考えられる。

つぎに、Fig.2.8 から、各々の蒸解でカップー価 16 を与えるパルプ収率を推定し、DDA 添加の効果を比較した結果を Table 2.2 に示す。DDA 効果を収率差で比較したところ、第1の白液の分割比率において、70%と 50%の条件と一括添加とでは、DDA の効果が同等であった。一方、白液分割比率 30%の条件では、その差が他よりもやや大きかった。この理由として、DDA が蒸解初期の活性アルカリ不足を補ったと考えられる。これらのことから、白液分割比率 70%または 50%の条件では、蒸解を行うために必要な活性アルカリが十分に存在するため、DDA の効果の差はあまり見られなかったが、白液分割比率 30%の条件では、蒸解初期の活性アルカリ不足を DDA 添加により補ったため、効果が大きくなったことが考えられる。さらに、DDA 効果を収率の変化量で比較を行ったが、同様の結果が得られた。



Legend: □ : 100%, △ : 70%, ○ : 50%, ◇ : 30%,  
 — : presence of DDA, - - - : absence of DDA.

Fig.2.8 Effect of percentage of total active alkali charge at the beginning of cooking

Note: The range of total active alkali charge was 16.0 ~ 20.0% based on weight of the oven-dried wood.

Table 2.2 Increase of pulp yield by DDA at split addition ratio of white liquor

		Percentage of total active alkali charge at the beginning of cooking (%)			
		100	70	50	30
Pulp yield at kappa number 16 (%)	Absence of DDA (A)	47.3	47.5	47.5	46.4
	Presence of DDA (B)	48.8	49.1	49.1	48.3
	Increase of yield, B-A	1.5	1.6	1.6	1.9
	Increase of yield, (B-A)/A	3.2	3.4	3.4	4.1

### 3.5 抽出黒液中のキノン化合物濃度

これまで、様々な活性アルカリ濃度で白液分割添加実験を行ったが、第2の白液を添加する際に抽出する黒液には、DDA 由来のキノン化合物が含まれている。そこで、これらの黒液に含まれる AQ (DDA が酸化された化合物) 濃度を定量した結果を Table 2.3 および Fig.2.9 に示す。いずれのサンプルもキノン化合物として AQ のみが検出された。AQ 濃度は 30 ~ 50ppm の範囲内にあり、DDA を添加した第1の白液に含まれる活性アルカリ濃度との相関は見られなかった。これらから黒液抽出による AQ 抽出率を計算すると、蒸解開始時に添加した DDA 量に対して 5 ~ 8% であった。蒸解釜内部の全液量に対する黒液抽出量は約 27% であり、AQ 抽出率もこれに近い値が予想されたが、AQ 抽出率が小さかった理由として、AQ が別の物質に変化していること、またはチップ内に選択的に存在していることが考えられる。このことに関して、Surma-Slusarska ら<sup>9)</sup>は、ソーダ-AQ 蒸解における AQ の変化とバランスについて報告している。その結果、添加量に対して半分近くの AQ がパルプ内に存在していることを示している。以上のことから、黒液抽出操作が釜内のキノン化合物を大きく減少させ、その後の蒸解におけるカップー価の低減およびパルプ収率の向上へ影響を及ぼす可能性は小さいと考えられる。

Table 2.3 AQ content in black liquor extracted at the middle of cooking

Initial AA (%) <sup>*1</sup>	AQ content (ppm)	AQ content (mg)	Extraction ratio (%) <sup>*2</sup>
1.6	32.0	2.2	5.4
1.6	39.1	2.7	6.6
2.1	43.8	3.1	7.4
2.2	40.2	2.8	6.7
2.4	38.0	2.7	6.4
2.6	42.2	3.0	7.1
2.8	30.4	2.1	5.1
3.1	41.9	2.9	7.1
3.1	34.3	2.4	5.8
3.4	37.3	2.6	6.3
3.5	32.4	2.3	5.5
3.5	30.8	2.2	5.2
3.9	45.8	3.2	7.7
3.9	46.1	3.2	7.8

\*1 Initial AA concentration of cooking

\*2 (AQ content in black liquor) / (AQ dosage)

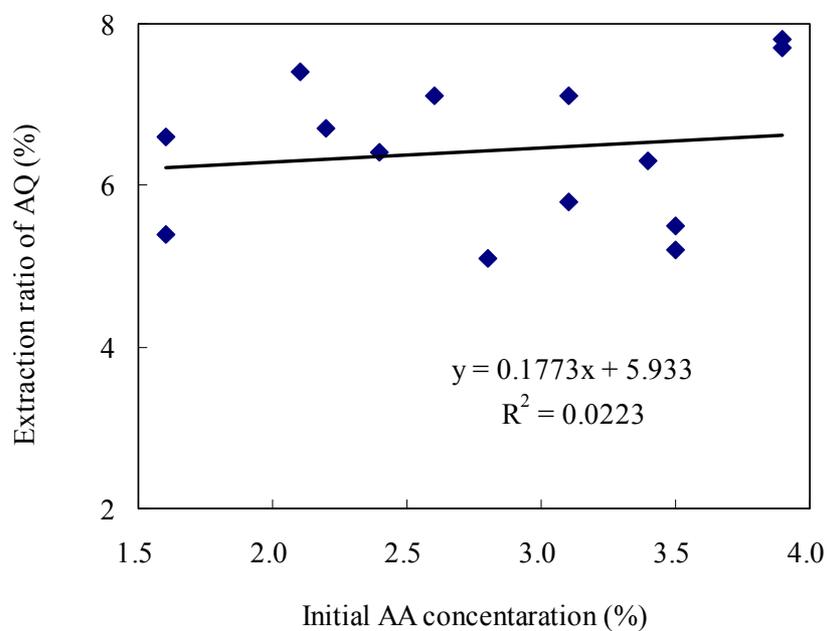


Fig.2.9 AQ content in black liquor extracted at the middle of cooking

## 第4章 結論

第2編では、修正クラフト蒸解における、キノン化合物の添加効果を検討した。まず、修正クラフト蒸解に対応した研究用木材蒸解装置を開発し、修正クラフト蒸解を模した蒸解を広葉樹について行ったところ、従来法によるクラフト蒸解よりもカップー価が低減し、修正クラフト蒸解の効果を再現することができた。次に、修正クラフト蒸解において、パルプ収率を効果的に向上させるためのキノン化合物添加方法を検討した。キノン化合物として DDA (1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンのジナトリウム塩) を用いた結果、DDA を蒸解開始時に一括して添加した場合の方が、分割添加した場合よりもパルプ収率が高いことが確認された。さらに、修正クラフト蒸解の特徴の一つである白液の分割添加において、活性アルカリの分割比がキノン化合物の効果にどう影響するかを検討した。その結果、現在の修正クラフト蒸解で行われている白液の分割比率の範囲(第1の白液分割比率が 30~70%)では、DDA によるパルプ収率向上効果は、白液を一括して添加した場合と同等かそれ以上であった。最後に、修正クラフト蒸解の特徴の一つである蒸解初期における黒液の一部抽出において、抽出された黒液に含まれるキノン化合物を定量し、その後の蒸解への影響について検討した。蒸解釜内部の全液量に対して約 27%の黒液を抽出したが、これに伴うキノン化合物の抽出率は最初に添加した量の 5~8%程度であったため、黒液の抽出に伴う蒸解釜内のキノン化合物量の減少は小さい可能性が示された。

## 引用文献

- 1) Bach, B. and Fiehn, G.: Zellstoff und Papier 21(1) 3-7 (1972)
- 2) Holton, H. H.: Pulp Paper Canada 78(10) T218-T223 (1977)
- 3) 野村芳禾, 中村正人: 紙パ技協誌 32(12) 713-721 (1978)
- 4) Norden, S. and Teder, A.: Tappi J. 62(7) 49-51 (1979)
- 5) Marcoccia, S., Laakso, R. and Gratzl, J.: Tappi Journal 79(6) 179-188 (1996)
- 6) Griffin, C.W., Kumar, K.R., Gratzl, J. and Jameel, H.: Proceedings of TAPPI Pulping Conference, Chicago, GA, 1995, pp.19-30
- 7) 横山朝哉, 大井洋, 中俣恵一: 紙パ技協誌 58(6) 79-85 (2004)
- 8) Gierer, J., Kjellman, M. and Norén, I.: Holzforschung 37(1) 17-22 (1983)
- 9) Surma-Slusarska, B. and Surewicz, W.: Paperi ja Puu 65(11) 759-762 (1983)

### 第3編 クラフト蒸解におけるキノン化合物の分布

#### 第1章 緒言

キノン添加修正クラフト蒸解において、パルプ収率を効果的に向上させるために、第2編では研究用木材蒸解装置を開発し、修正クラフト蒸解における DDA の最適な添加方法を検討してきた。その結果、DDA は蒸解開始時に全量添加した場合に最も高い収率向上効果が現れること、蒸解途中の添加は効果が非常に小さいこと、蒸解途中で抽出した黒液に含まれている DDA 由来のキノン化合物量は添加した量に対して非常に小さいことを示した。これらの結果から、蒸解開始時に DDA を添加すると、原料チップ内へ浸透した後は、チップ内に吸着して存在している可能性が考えられた。さらに、そのような場合、アルカリ性溶液である蒸解液に可溶性 DDA と不溶性である AQ でチップ内に浸透する量に差が生じ、その結果として DDA 添加のほうがより大きな効果が得られる可能性が考えられる。同様に、AQ よりも AQ の還元体であるアルカリ可溶性の 9,10-アントラヒドロキノン(AHQ)を添加した方が大きい効果が現れると期待できよう。

チップ外に存在しているキノン化合物は、チップ内部に移動しない限り蒸解効果に寄与することはない。蒸解の進展に伴って、どれくらいのキノン化合物がチップ内部に存在しているかを調べることは、パルプ収率を効率的に向上させるために重要である。このことを検証する方法として、蒸解釜に添加されたキノン化合物の、チップ内外への分布を調べることは有効であると考えられる。

ソーダ蒸解に添加された AQ の変化とバランスに関しては、Surma-Slusarska ら<sup>1)</sup>によって報告されている。その結果、AQ 添加量に対して約 1/3 の AQ が蒸解チップ内に存在していることを示した。しかし、クラフト蒸解や修正クラフト蒸解について同様の実験を行った例はほとんどない。さらに、この研究はクラフト蒸解法における実際の操業条件と比べて液比および AQ 添加率が高い条件で行っており、クラフト-AQ 蒸解法ではどの程度の AQ がチップ内へ浸透しているか不明である。また、このような実験においてキノン化合物による比較を行った研究はほとんどない。

本編では、キノン添加クラフト蒸解を行い、蒸解過程におけるキノン化合物の作用

動態の検討を行った。第一に、3種類のキノン化合物を用いてクラフト蒸解を行い、キノン化合物のチップ内外への分布および蒸解の進展に伴う変化を比較した。第二に、修正クラフト蒸解への対応を目的として、蒸解途中で添加した場合のキノン化合物の分布や、蒸解途中で追加した白液がキノン化合物の分布に与える影響を検討した。第三に、これらの基礎技術として、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) によるキノン化合物の定量法を検討した。

## 第2章 実験方法

### 2.1 クラフト蒸解

チップは製紙工場より得たユーカリ (*Eucalyptus urophylla*) を用いた。蒸解実験結果のばらつきを少なくするために、チップは樹皮、節、心材部分が含まれるものは除いた。チップのサイズは長さを繊維方向に約 3cm、幅を約 1cm、厚さを約 5mm に切りそろえた。チップ (絶乾相当で 83.6g) を水に一昼夜浸漬させ、チップ水分変動による実験誤差を抑えるために水分含有量が 50% (含水率 100%) となるように調湿した。白液は硫化ナトリウム九水和物、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム (いずれも和光純薬工業(株)製) の特級試薬を用い、組成が  $\text{Na}_2\text{S}:\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 28.5:71.5:22.5$  ( $\text{Na}_2\text{O}$  換算) になるように調製した。調湿したチップを、著者が開発した研究用木材蒸解装置を用いて蒸解を行った。蒸解の温度プロファイルを Fig.3.1 に示す。白液一括添加蒸解においては、蒸解釜内でチップを 100 に加温した時点 (a) で、キノン化合物を含む白液を活性アルカリ添加率 (対絶乾チップ重量) が 16.0%、かつ液比が 3.3L/kg になるように添加し、蒸解を行った。

また、修正クラフト蒸解におけるキノン化合物の分布への影響を調べるために、蒸解途中において白液やキノン化合物の追添加を行う実験を行った。蒸解開始時(a)に活性アルカリ添加率 (対絶乾チップ重量) が 10.2% になるように白液を添加した。次に、(b)の時点ではあらかじめ別の容器で 130 に加温していた第2の白液 58ml を直ちに添加した。これにより活性アルカリ添加率は 5.8%、液比は 4.0L/kg となった。(a)の時点で加える白液のみにキノン化合物を含む蒸解、(a)および(b)で加える白液ともにキノン化合物を含む蒸解、(b)で加える白液のみにキノン化合物を含む蒸解、の計 3 種類を比較した。

キノン化合物は AQ, AHQ, そして, DDA を用いた。AQ は蒸留水中でスラリー (50.0%濃度) にしたものを、AHQ と DDA はナトリウム塩 (含有率約 20 重量%濃度水溶液、水酸化ナトリウムを約 10 重量%含む) をそれぞれあらかじめ白液に混合した。添加率は、絶乾チップ重量あたり AQ 換算で 0.05% とした。

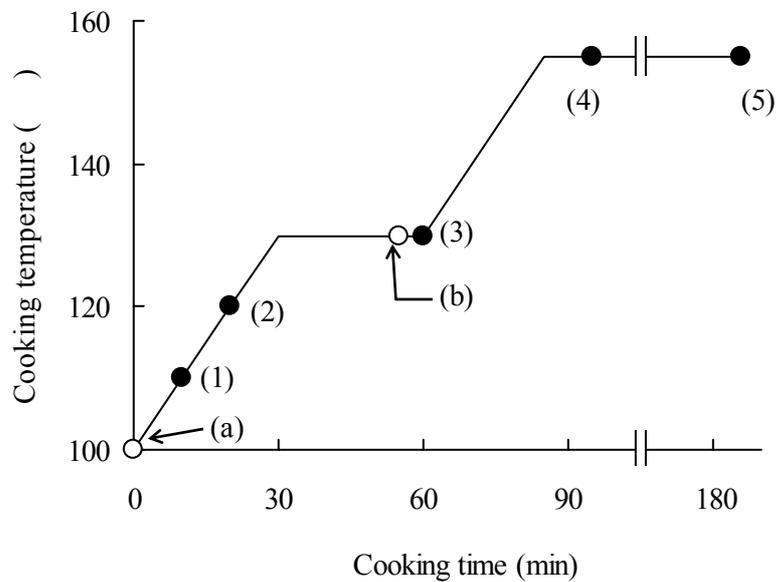


Fig.3.1 Temperature profile of the kraft-quinone cooking

Note: H-Factor of the sampling points are (1)0.1, (2)1.3, (3)16.5, (4)88, (5)500.

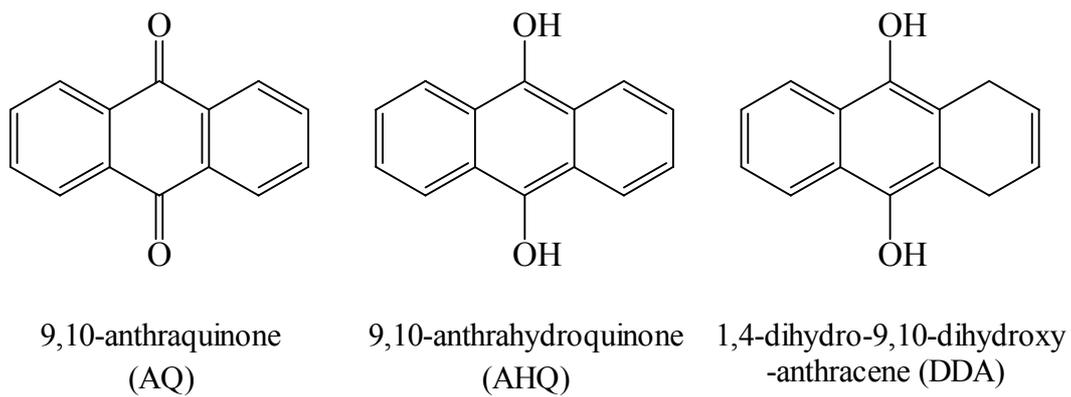


Fig.3.2 Chemical structures of quinone compounds

## 2.2 黒液および蒸解チップ中のキノン化合物の定量

蒸解の進展に伴う蒸解釜内のキノン化合物の分布を調べるために、Fig.3.1 で示した温度プロファイル中の(1)～(5)の時点で蒸解を停止し、黒液とチップを採取した。そして、Fig.3.3 に示した手順でフラクション A～C を得た。まず、蒸解釜内の蒸解チップ外に存在する黒液を直接できるだけ採取したものをチップ外黒液とし、そこに存在するキノン化合物をフラクション A と表記した。次に、蒸解チップが残された蒸解釜内に 300ml の蒸留水を加え、5 分間攪拌させた後 2 時間浸漬させた。この操作によって蒸解チップ内部に浸透した黒液を採取した。この操作を 5 回繰り返して浸漬液の色が変わらなくなるのを確認し、集めた浸漬液合計 1.5L をチップ内黒液とし、そこに存在するキノン化合物をフラクション B と表記した。そして、蒸解釜から洗浄したチップを取り出し、クロロホルムで抽出して得たキノン化合物をフラクション C と表記した。

各区分中のキノン化合物の定量は窒素雰囲気下で以下の通りに行った。フラクション A については、チップ外黒液から 10ml を採取し、過酸化水素 2ml を徐々に滴下した後、クロロホルム 2ml を加えて 10 分間振とうし、キノン化合物を抽出した。フラクション B については、浸漬液 50ml を採取し、フラクション A と同様に抽出処理を行った。フラクション C は、洗浄したチップを絶乾にした後 Willy mill で粉碎し、60mesh ふるいを通したのから 1g を採取し、クロロホルム 20ml を加えて 60 で 2 時間抽出を行った。各フラクションに含まれるキノン化合物は、過酸化水素処理あるいは大気中での乾燥処理の過程で酸化され AQ へと変換されるため、得られたクロロホルム溶液の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による定量においては AQ のみを定量した。定量は内部標準法で行い、内部標準はピフェニルを用いた。その他の HPLC 条件は以下の通りである。カラム: Wakosil-II5 C18, カラム温度: 40 , キャリヤー: アセトニトリル / 水 = 65/35 (pH2.5), 流速: 1.0ml/分, 検出波長: UV254nm。また、サンプリングした蒸解チップの脱リグニン度を調べるために、クラーソンリグニン<sup>2)</sup>を定量した。酸可溶性リグニンは定量しなかった。

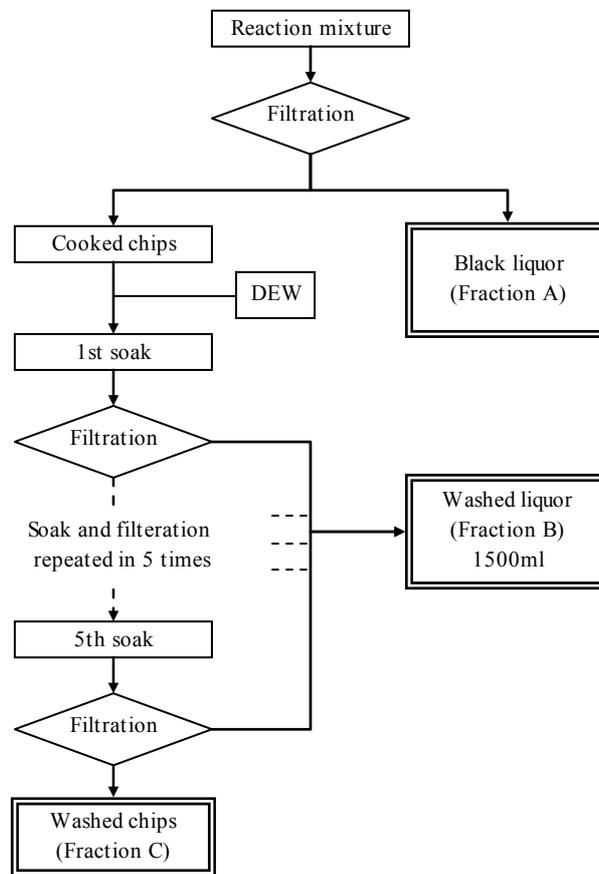


Fig.3.3 Flow diagram of classification of fraction A-C

### 第3章 結果および考察

#### 3.1 キノン化合物による脱リグニン促進の比較

キノン化合物の添加による、蒸解の進展に伴う脱リグニンの比較を Table 3.1 に示す。原料チップのクラークソンリグニンは 28.5%であった。キノン化合物の添加により同一 H 因子あたりのクラークソンリグニン量は減少した。キノン化合物による減少度を比較したところ、蒸解初期である(1)の時点において、AHQ と DDA が AQ より減少していた。蒸解終了時である(5)の時点でもクラークソンリグニン量の差は現れていた。また、この時のパルプ収率も AQ に比べて AHQ や DDA が高く、AHQ と DDA はほぼ同じであった。すでに、DDA が AQ よりもパルプ収率の向上および脱リグニンの効果が優れていることは、野村ら<sup>3)</sup>や Wandelt<sup>4)</sup>によって報告されているが、今回の結果では、AQ の還元型である AHQ も AQ より高い効果を示していた。

Table 3.1 Klason lignin (%) contents during kraft-quinone cooking

Note: Acid soluble lignin was not determined. The final pulp yields were 58.2% (AQ), 59.0% (AHQ), and 58.9% (DDA).

Sampling point	H-Factor	Klason lignin of kraft-quinone pulps			
		KP	Kraft-AQ	Kraft-AHQ	Kraft-DDA
(1)	0.1	27.8	27.3	26.9	27.0
(2)	1.3	26.8	25.8	25.5	25.5
(3)	16.5	23.1	22.2	21.9	21.8
(4)	88	14.8	13.9	13.6	13.5
(5)	500	4.6	4.0	3.8	3.8

### 3.2 HPLC によるキノン化合物の定量の再現性

HPLC 分析でキノン化合物を定量するにあたり, その再現性を調べた。蒸解開始時に AQ を添加して, 10 分後 (Fig.3.1 の(1)) にサンプリングしたフラクション A について, 3 度繰り返し実験を行い, 得られた結果を Table3.2 に示す。3 点の繰り返し実験で得られた標準偏差は 1% 強であった。また, この条件で得られた HPLC のクロマトグラムを Fig.3.4 に示す。

Table 3.2 Repeatability of AQ determinations by HPLC

Note: Sampling point was 10 minute after beginning of cooking.

Fraction	Distribution of AQ (%) during kraft-AQ cooking			Standard deviation
	1st	2nd	3rd	
A	49.2	50.6	49.2	0.81
B	33.6	32.1	34.3	1.12
C	12.9	13.5	12.4	0.55
Total	95.7	96.2	95.9	0.25

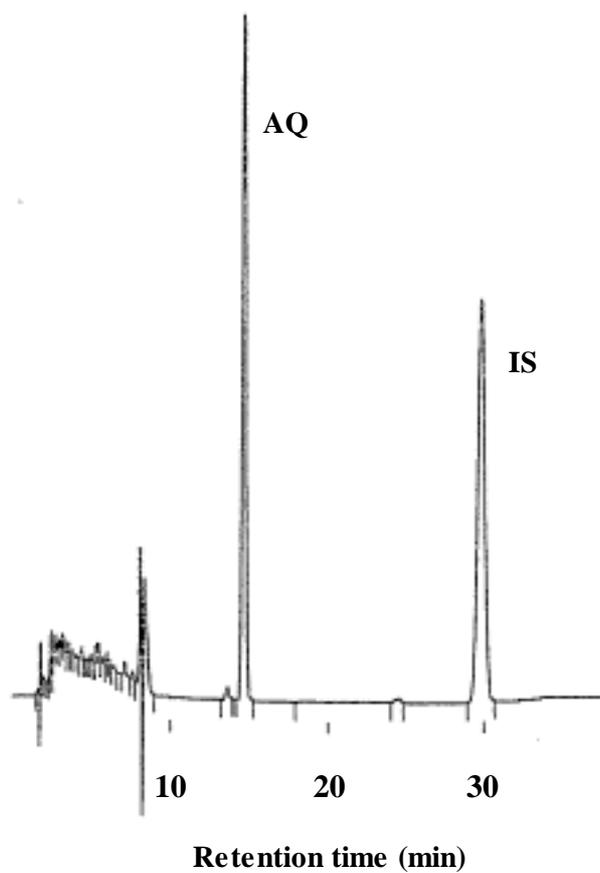


Fig.3.4 HPLC chromatogram of anthraquinone extracted with chloroform

Note: Biphenyl was uses as an internal standard (IS).

### 3.3 白液一括添加蒸解におけるキノン化合物の分布

キノン化合物を HPLC による定量分析から得た、フラクション A～C への分布を計算した結果を Table 3.3 に示す。フラクション A および B に含まれるキノン化合物は、過酸化水素処理によって AQ に変換した後定量した。DDA を用いた場合でも 1,4-ジヒドロ 9,10-アントラキノン(AHQ の異性体, 以下 DHAQ)は検出されず, AQ のみ検出された。フラクション C に含まれるキノン化合物はサンプリング処理の過程で AQ にまで酸化されていると考えられたため, 過酸化水素処理は行わずに AQ として定量した。また, 抽出しきれなかったキノン化合物もあることを想定して, フラクション A および C のサンプルの一部を用いて再度クロロホルム抽出を行ったが, 検出された AQ はいずれも 0.1% 以下であり, 一度の抽出操作で充分であることが考えられた。

Table 3.3 を基に, クラフト蒸解の開始時(Fig.3.1 の(a))に添加したキノン化合物の, 3つの区分への分布を Fig.3.5 に示す。曲線 A・B・C は, それぞれフラクション A・B・C におけるキノン化合物の回収率を示し, 曲線 D はその合計を示す。クラフト-AQ 蒸解についてみると, 蒸解開始から 10 分後(Fig.3.1 の(1))でサンプリングした時の総回収率は約 95.7%であった。そして, そのフラクション A～C への分布の内訳は A:B:C=49:34:13 であり, 添加したキノン化合物の約 47%がチップ内部に存在していることが推定された。その中でも, フラクション B を得るために長時間の洗浄を行ったが, それでも採取できず, その後蒸解チップをクロロホルムで抽出することで採取できたキノン化合物(フラクション C)が比較的多く存在していることが判明した。フラクション C は細胞壁部分と密接な相互作用を持って存在している可能性が考えられる。

さらに, 60 分間蒸解を進めた時点(Fig.3.1 の(3))でサンプリングした時の総回収率は 56.6%にまで低下した。そして, その分布の内訳は A:B:C=26:19:12 であり, フラクション A と B が大きく減少していたのに対して, フラクション C はほとんど減少していなかった。その後も, 蒸解の進展に伴って各フラクションの回収率は減少し, 蒸解終了時点(Fig.3.1 の(5))では総回収率が約 8.4%であり, パルプ内部に残存していた AQ は 4.7%であった。

ソーダ-AQ 蒸解で同様の実験を行った Surma-Slusarska ら<sup>1)</sup>の結果では, 蒸解温度が 130 に達した時点でサンプリングした場合の AQ の総回収率は約 90%であったの

に対し、今回の実験におけるキノン化合物の総回収率は、(3)の時点ですでに約半分にまで減少していた。彼らの蒸解条件が本実験と異なる点は、硫化物イオンを含まない純粋なソーダ-AQ 蒸解である点の他に、針葉樹材のパルプ化である点、液比(重量比で表すと、本実験は 3:1 であるのに対し、彼らの実験は 5:1)およびキノン化合物の添加率(本実験は 0.05%に対して 0.20%)が共に本実験より高い点などであるが、これらの違いが蒸解の比較的早い段階でのキノン化合物の回収率にどのように影響するか現段階では不明である。彼らの実験では AQ の添加率が大きいため、試みにキノン化合物の減少量を、添加量に対する割合ではなく絶対量で比較したところ、本実験と彼らの実験でほとんど同じであった。つまり、比較的著量のキノン化合物がキノン化合物として定量されなくなる点では共通した結果であり、このことは蒸解の比較的早い段階で、溶解したリグニン由来の化合物等との結合や変質などによりキノン化合物が失われることを示唆している。Algar ら<sup>5)</sup>は  $^{14}\text{C}$  でラベル化した AQ を用いて針葉樹のソーダ蒸解を行い、黒液中に分布した  $^{14}\text{C}$  を測定した。蒸解終了時には黒液中に約 60% の  $^{14}\text{C}$  が存在したにもかかわらず、AQ として定量された量はわずかであった。このことは、AQ がリグニン由来の化合物等との反応の後に、別の形で黒液中に溶解した状態で存在することを示している。Gourang ら<sup>6)</sup>は針葉樹のソーダ-AQ 蒸解を行い、AQ からアントロン、アントラセン、ジヒドロアントラセンが生成したことを、また Fullerton ら<sup>7)</sup>は、リグニン由来生成物と AQ の反応生成物として、ソーダ蒸解の黒液から 3-グアイアシルベンズアントロンを単離したことを報告した。

クラフト-AHQ 蒸解についてみると、(1)の時点でサンプリングした時には、キノン化合物の総回収率は 96.4%でクラフト-AQ 蒸解の場合とほぼ同じ値であった。しかし、分布の内訳は A:B:C=51:27:18 であり、AQ を添加した場合は異なっていた。すなわち、AHQ 添加の場合、チップ内部における存在量(フラクション B と C の合計)は約 45% であり、AQ 添加とほぼ同じであったが、フラクション B への分布が少なく、フラクション C への分布が多かった。クラフト-DDA 蒸解の場合では、クラフト-AHQ 蒸解とほぼ同じ結果が得られた。これらの結果から、キノン化合物を AHQ および DDA として添加する場合は、AQ として添加するよりも、蒸解チップ内部への浸透性が良く、細胞壁成分と密接な相互作用を持って存在するものの割合が高いことが考えられた。一方、AQ を

添加した場合にフラクション B への分布が多かった理由として、チップの表面付近に比較的脱離しやすい状態で存在していたことが考えられる。また、これらのことが、Table 3.1 に示した AHQ および DDA と AQ との間の脱リグニンの差に影響を及ぼした可能性が考えられる。

Table 3.3 Distribution of quinone compounds (%) in black liquor and cooked chips during kraft-quinone cooking

Note: Quinone compounds were determined as AQ.

Sampling point	Fraction	Kraft-quinone cooking		
		Kraft-AQ	Kraft-AHQ	Kraft-DDA
(1)	A	49.2	50.6	49.1
	B	33.6	27.1	26.9
	C	12.9	18.3	18.9
	Total	95.7	96.0	94.9
(2)	A	41.2	40.7	41.3
	B	29.5	23.4	22.8
	C	12.4	18.2	17.8
	Total	83.1	82.3	81.9
(3)	A	25.9	22.4	21.8
	B	19.1	15.6	16.6
	C	11.7	17.9	18.0
	Total	56.7	55.9	56.4
(4)	A	9.5	8.8	8.6
	B	9.9	8.1	7.9
	C	7.0	9.6	9.7
	Total	26.5	26.5	26.2
(5)	A	3.6	3.6	3.7
	B	3.4	2.2	2.9
	C	1.3	1.5	1.7
	Total	8.3	7.3	8.3

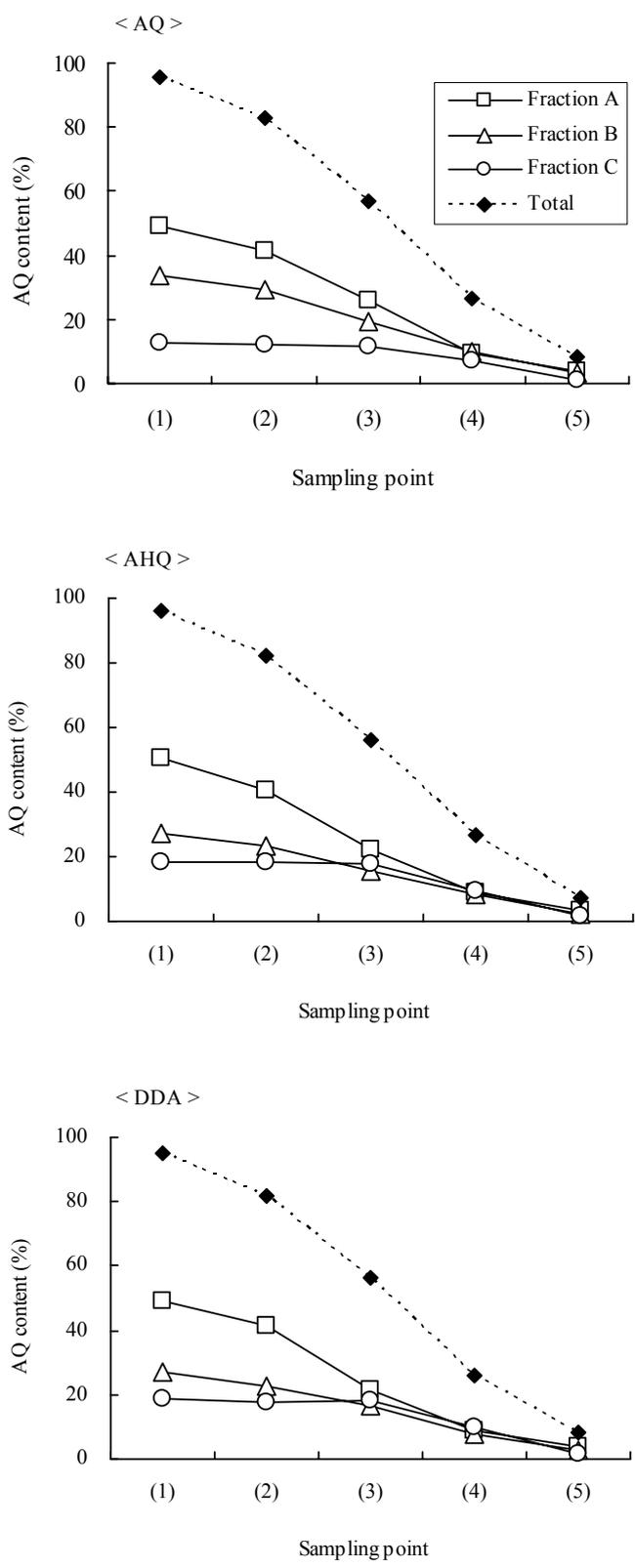


Fig.3.5 Distribution of quinone compounds (%) in black liquor and cooked chips during kraft-quinone cooking

### 3.4 蒸解途中に白液およびキノン化合物を添加した場合のキノン化合物の分布

#### 3.4.1 キノン化合物を含まない白液の追添加による影響

蒸解途中でキノン化合物を含まない白液の追添加を行うことにより、蒸解開始時に添加したキノン化合物の分布がどう影響されるかを調べた。キノン化合物は AQ または AHQ を用いた。結果を Table 3.4 に示す。白液の追添加を行わなかった条件を conventional とした。どちらのキノン化合物を用いた場合でも、各フラクションの分布は conventional の場合とほとんど同じであった。したがって、蒸解途中で蒸解液量が変化しても、蒸解チップ内部に存在するキノン化合物はそのままとどまっている可能性が示された。

Table 3.4 Influence of white liquor addition at the middle of cooking (sampling point (3)) on the distribution of quinone compounds (%)

Fraction	Kraft-AQ		Kraft-AHQ	
	WL addition	Conventional	WL addition	Conventional
A	27.4	25.9	24.2	22.4
B	17.8	19.1	14.1	15.6
C	11.2	11.7	17.6	17.9
Total	56.4	56.7	55.9	55.9

### 3.4.2 キノン化合物を含む白液の追添加による影響

これまでの結果で、フラクション C に存在するキノ化合物は、他の黒液に存在する部分と隔離されている可能性が考えられた。もしそうであるならば、蒸解途中で蒸解液と共に添加されたキノ化合物は、チップ内部に浸透されず、蒸解効果が現れないことが予想される。このことを検証するため、2つの実験を行った。

第一に、蒸解開始時と蒸解途中でキノ化合物を添加した実験を行った。キノ化合物は AQ または AHQ を用い、Fig.3.1 の(a)と(b)で 0.05%ずつ、合計 0.10%添加し、Fig.3.1 の(3)に達した時にサンプリングを行った。結果を Table 3.5 の“(a) and (b)”項に示す。AQ を添加した場合、分布の内訳(%)は A:B:C=56:17:8 であり、蒸解開始時(a)のみに添加した結果(Table 3.5 の(a)項)に比べてフラクション A への分布が多く、フラクション C への分布が少なかった。一方、AHQ を添加した場合においても同様の結果が得られた。

第二に、蒸解開始時ではキノ化合物を添加せず、蒸解途中のみにキノ化合物を添加した実験を行った。キノ化合物は AQ または AHQ を用い、Fig.3.1 の(a)には添加せず、(b)のみに 0.05%添加し、Fig.3.1 の(3)に達した時にサンプリングを行った。そして、得られた黒液やチップから 2.2 項と同様にフラクション A～C を定量した。結果を Table 3.5 の“(b)”項に示す。AQ を添加した場合、分布の内訳(%)は A:B:C=63:23:4 であった。一方、AHQ を添加した場合では A:B:C=60:21:9 であった。AHQ のフラクション C への分布は AQ より多かったものの、蒸解開始時(a)のみに添加した結果(Table 3.5 の(a)項)に比べて、かなり低い値であった。したがって、蒸解途中で添加したキノ化合物は、蒸解チップ内部に浸透しにくいことが考えられた。この結果は、蒸解途中に添加したキノ化合物がもたらすパルプ収率向上やカップー価低減等の効果が、蒸解開始時に添加したものと比較して小さいという第2編のデータを裏付けている。

このように、蒸解途中におけるキノ化合物が浸透しにくい理由について、蒸解チップ内外のアルカリ濃度差が蒸解開始時に比べて小さく蒸解液が浸透していかないこと、黒液中に存在するリグニン分解物などに作用していることなどが考えられる。

Table 3.5 Influence of timing of quinone compound addition  
on the distribution of quinone compounds (%)

Fraction	Kraft-AQ			Kraft-AHQ		
	(a) <sup>*1</sup>	(a) and (b) <sup>*2</sup>	(b) <sup>*1</sup>	(a) <sup>*1</sup>	(a) and (b) <sup>*2</sup>	(b) <sup>*1</sup>
A	27.4	56.3	62.5	24.2	50.1	59.8
B	17.8	16.5	22.7	14.1	16.5	20.5
C	11.2	8.2	3.6	17.6	13.1	8.8
Total	56.4	81.0	88.8	55.9	79.7	89.1

\*1: Dosage of quinone compound was 0.05% (on chip)

\*2: Total dosage of quinone compound was 0.10% (0.05% at (a) and 0.05% at (b))

## 第4章 結論

キノン化合物を用いてクラフト蒸解を行い、チップ内外への分布および蒸解の進行に伴う変化を検討した。蒸解初期において、蒸解の進行に伴ってキノン化合物の大幅な減少が見られたが、チップ外の黒液に存在していた部分に比べて、チップ内部に存在していた部分の減少は小さかった。キノン化合物に AQ, AHQ, DDA を用いて比較を行ったところ、チップ外の黒液から採取した部分はほとんど同じように推移していったが、蒸解初期において AQ はチップ内部の黒液への分布が多く、AHQ と DDA は洗浄後にクロロホルムで抽出して採取した部分への分布が多かった。蒸解途中で添加したキノン化合物は蒸解開始時に添加したものに比べて、チップ内部へ浸透する割合は少なかった。この結果は蒸解途中で添加したキノン化合物は添加効果が低いと言う第2編の蒸解実験結果を説明する。

## 引用文献

- 1) Surma-Slusarska,B. and Surewicz,W.: Paperi ja Puu 65(11) 759-762 (1983)
- 2) 吉原一年,小林武,藤井利郎,赤松勲:紙パ技協誌 38(4) 466-475 (1984)
- 3) 野村芳禾,中村正人:紙パ技協誌 32(12) 713-721 (1978)
- 4) Wandelt,P.: Paperi ja Puu (11) 673-681 (1984)
- 5) Algar,W.H., Farrington,A., Jessup,B., Nelson,P.F. and Vanderhoek,N.: Appita Journal 33(1) 33-37 (1979)
- 6) Gourang,I., Cassidy,R. and Dence,C.W.: Tappi Journal 62(7) 43-47 (1979)
- 7) Fullerton,T.J. and Ahern,S.P.: Journal of the Chemical Society, Chemical Communications 457 (1979)

## 第4編 クラフト蒸解におけるキノン化合物の酸化型と還元型の分布

### 第1章 緒言

蒸解におけるキノン化合物の作用動態を明らかにするために、第3編では修正クラフト蒸解におけるキノン化合物の分布について検討した。その結果、蒸解開始時において、添加量に対して約13～19%のキノン化合物が、チップを蒸留水で十分に洗浄した後クロロホルムで抽出したフラクションから定量されたこと、このフラクション中のキノン化合物の量は水溶性のキノン化合物の方が非水溶性のものより多かったこと、さらに、蒸解途中で添加したキノン化合物は蒸解開始時に添加したものに比べて、チップ内部に浸透する量が少なかったことを示した。第2編では修正クラフト蒸解を行い、蒸解開始時にキノン化合物を添加した場合に比べて蒸解途中で添加した場合には、キノン化合物による効果は小さいことを示しており、キノン化合物はチップ内部に浸透した部分だけが効果を現すことが考えられた。キノン化合物は蒸解中は機能し続けることが受け入れられているが<sup>1)</sup>、キノン化合物が持つ酸化還元サイクルが機能していない部分が存在する可能性が考えられる。このことに関しては、蒸解におけるキノン化合物の酸化型と還元型の存在比を調べることによって、酸化還元サイクルが機能しているかを推定することができると思われる。ソーダ蒸解の黒液中のAQの定量については、Flemingら<sup>2)</sup>によってポーラログラフィーを用いた研究が報告されている。クラフト蒸解の黒液中のAQの定量については、Armentrout<sup>3)</sup>によって報告されているが、AHQはAQに比べて早い保持時間で検出されるため、黒液中の不純物とピークが重なってしまい、測定が困難である問題がある。したがって、キノン化合物を酸化型と還元型に分けて定量し、その分布を検討した研究は未だ明らかになっていない。

本編では、キノン化合物を用いてクラフト蒸解を行い、チップ内外への分布および蒸解の進展に伴う変化を検討するため、第一に、蒸解系内に存在するキノン化合物の酸化型・還元型をそれぞれ定量する方法として、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いることを試みた。第二に、蒸解チップ内外の酸化型と還元型のキノン化合物を定量し、蒸解の進展に伴う存在比の変化を調べた。第三に、添加するキノン化合物として、酸化型のAQと還元型のAHQおよびDDAを用い、存在比の比較を行っ

た。そして、第四に、蒸解途中に添加したキノン化合物について、同様の検討を行った。

## 第2章 実験方法

### 2.1 試料

第3編の第2章 2.1 で示したクラフト蒸解によって得られた蒸解チップと黒液から、Fig.3.3 で示した手順で得たフラクション A ~ C を試料として用いた。クラフト蒸解に用いたキノン化合物は AQ, AHQ, DDA とした。

### 2.2 黒液および蒸解チップ中のキノン化合物の定量

各フラクション中のキノン化合物の定量は窒素雰囲気下で以下に示した通りに行った。フラクション A については、チップ外黒液から 10ml を採取し、クロロホルム 2ml を加えて 10 分間振とうし、酸化型のキノン化合物を抽出した。続いて水層に過酸化水素 2ml を徐々に滴下し、静置後クロロホルム 2ml を加えて 10 分間振とうし、酸化された還元型のキノン化合物を抽出した。フラクション B については、チップ内黒液 50ml を採取し、フラクション A と同様に抽出等の処理を行った。フラクション C は、チップ外黒液、チップ内黒液を分離後のチップを絶乾にした後 Willy mill で粉碎し、60mesh ふるいを通過したものから 1g を採取し、クロロホルム 20ml を加えて 60℃ で 2 時間抽出を行った。各フラクションに含まれるキノン化合物は、過酸化水素処理あるいは大気中での乾燥処理の過程で酸化され AQ へと変換されるため、得られたクロロホルム溶液の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による定量においては AQ のみを定量した。定量は内部標準法で行い、内部標準はピフェニルを用いた。その他の HPLC 条件は以下の通りである。カラム: Wakosil-II5 C18, カラム温度: 40℃, キャリヤー: アセトニトリル / 水 = 65/35 (pH2.5), 流速: 1.0ml/分, 検出波長: UV254nm。

### 第3章 結果および考察

#### 3.1 HPLC による酸化型および還元型キノン化合物の定量の有効性

本研究で得られた黒液と蒸解チップ中のキノン化合物の定量分析をHPLCで行うために、その有効性を検証した。窒素ボックス中で十分に窒素置換した、10%水酸化ナトリウム水溶液にキノン化合物をそれぞれ添加したものについて、酸化型と還元型の存在比を測定した。結果を Table 4.1 に示す。試薬のクロロホルムをそのまま抽出に用いた場合、添加した AHQ に対して約 3%が酸化型として検出された。この原因として、クロロホルム中の溶存酸素の影響が考えられたので、窒素ボックス中でクロロホルムを3分間攪拌させたものを抽出に用いた。その結果、AHQ は全て還元型として定量することができた。Table 4.1 に DDA を用いて行った結果を併せて示したが、1,4-ジヒドロ9,10-アントラキノン(AHQ の異性体であり、以下 DHAQ と略す)は検出されず、AQ のみ定量された。

Table 4.1 AQ content (%) in extracted chloroform with quinone compound measured by HPLC

	Extraction with CHCl <sub>3</sub>		Extraction with deaerated CHCl <sub>3</sub>	
	before oxidation	after oxidation	before oxidation	after oxidation
AQ	99.9	0.1	99.9	0.1
AHQ	97.1	2.9	0	100
DDA	97.8	2.2	0	100

### 3.2 白液一括添加蒸解における分布

フラクション A および B 中の酸化型と還元型の存在比について、蒸解の進行に伴う変化を調べた。蒸解の温度プロファイルおよびサンプリング箇所を Fig.4.1 に示す。また、キノン化合物の分布を重量で表したものを Table 4.2 に、比率で表したものを Table 4.3 に示す。フラクション C は空気中で木粉化処理を行ったため、酸化型になってしまい還元型の定量は不可能であった。AQ を添加し、蒸解開始から 10 分後 (Fig.4.1 の(1)) でサンプリングした場合、フラクション A では酸化型が多く存在していた。蒸解開始から 20 分後 (同(2)) では酸化型と還元型がほぼ同量ずつ存在していた。そして、(3)以降にサンプリングした場合、再び酸化型が多く存在していた。フラクション B では、(1)の時点では還元型が多く存在しており、それ以降のサンプルについてはフラクション A とほぼ同様であった。(1)の時点でフラクション A では酸化型が多く、フラクション B では還元型が多かった理由として、フラクション B は蒸解によって溶解した還元性の糖成分によって還元されたが、フラクション A へは還元性の糖が少なく、AQ としてとどまったままであったこと、そして、蒸解の進展に伴って蒸解液中の還元性の糖成分が多くなり、AQ が AHQ へ還元されるようになったことが考えられた。

AHQ を添加した場合、蒸解開始から 10 分後(1)でサンプリングした場合、フラクション A・B 共に還元型が多く存在していたが、20 分後(2)では酸化型と還元型がほぼ同量ずつ存在していた。そして、(3)以降にサンプリングした場合、再び酸化型が多く存在していた。いずれのキノン化合物も、(2)の時点で酸化型と還元型がほぼ同量ずつ存在していたので、この時点の付近ではキノン化合物の酸化還元サイクルは活発に機能していることが考えられた。一方、(1)の時点では還元型が多く、(3)以降の時点では酸化型が多かったため、これらの時点では酸化還元サイクルが十分に機能していない可能性が考えられた。したがって、それぞれに酸化剤または還元剤を添加することにより、AQ による効果が向上する可能性がある。

今回の結果では、フラクション A と B における酸化型と還元型の存在比は同じ分布であるといえる。今回測定できなかったフラクション C は、他のフラクションに比べてパルプ収率の向上や脱リグニンの促進に大きく作用していると考えられ、今回得られた結果と比較検討することが今後の課題である。

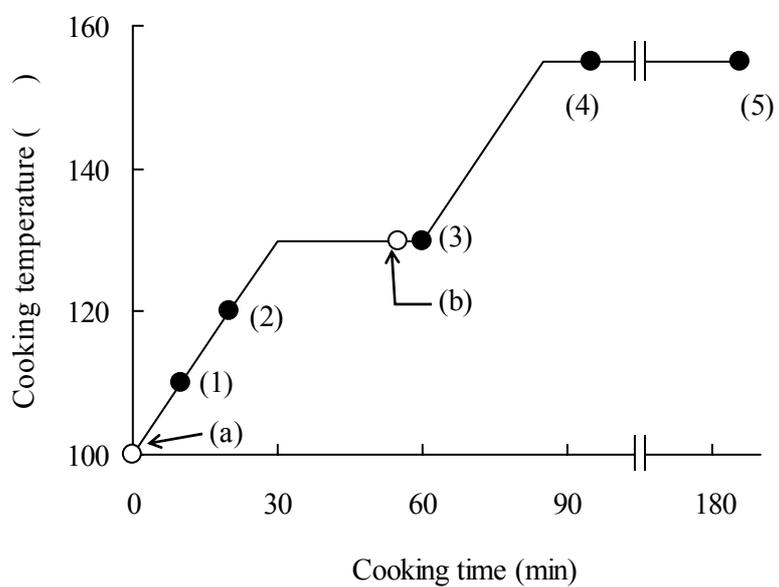


Fig.4.1 Temperature profile of the kraft-quinone cooking

Note: H-Factor of the sampling points are (1)0.1, (2)1.3, (3)16.5, (4)88, (5)500.

Table 4.2 Distribution of oxidized and reduced forms of quinone compounds (mg) in black liquor and cooked chips during kraft-quinone cooking

Note: Quinone compounds were determined as AQ.

Sampling point	Fraction	AQ			AHQ			DDA		
		distr.	ox.	red.	distr.	ox.	red.	distr.	ox.	red.
(1)	A	50.4	37.8	12.6	51.3	3.1	48.2	49.9	2.5	47.4
	B	31.9	9.9	22.0	26.5	2.4	24.1	27.5	3.0	24.5
	C	13.2	13.2	0	17.9	17.9	0	18.1	18.1	0
	Total	95.5	-	-	95.7	-	-	95.5	-	-
(2)	A	42.5	19.1	23.4	41.8	18.4	23.4	41.7	19.6	22.1
	B	30.2	14.8	15.4	22.4	11.4	11.0	23.2	11.4	11.8
	C	11.9	11.9	0	18.0	18.0	0	17.4	17.4	0
	Total	84.6	-	-	82.2	-	-	82.3	-	-
(3)	A	26.4	21.4	5.0	24.1	19.0	5.1	23.0	19.6	3.4
	B	18.4	15.5	2.9	14.6	12.6	2.0	18.6	16.2	2.4
	C	11.0	11.0	0	17.5	17.5	0	17.5	17.5	0
	Total	55.8	-	-	56.2	-	-	59.1	-	-
(4)	A	10.2	9.2	1.0	9.2	8.7	0.5	9.5	8.6	0.9
	B	9.4	8.7	0.7	9.7	8.7	1.0	8.9	7.8	1.1
	C	7.3	7.3	0	9.1	9.1	0	9.2	9.2	0
	Total	26.9	-	-	28	-	-	27.6	-	-
(5)	A	3.3	3.2	0.1	3.4	3.2	0.2	3.5	3.3	0.2
	B	3.0	2.9	0.1	3.2	3.0	0.2	2.8	2.7	0.1
	C	1.5	1.5	0	1.3	1.3	0	1.5	1.5	0
	Total	7.8	-	-	7.9	-	-	7.8	-	-

Table 4.3 Distribution of oxidized and reduced forms of quinone compounds (%)  
in black liquor and cooked chips during kraft-quinone cooking

Note: Quinone compounds were determined as AQ.

Sampling point	Fraction	AQ			AHQ			DDA		
		distr.	ox.	red.	distr.	ox.	red.	distr.	ox.	red.
(1)	A	49.2	75	25	50.6	6	94	49.1	5	95
	B	33.6	31	69	27.1	9	91	26.9	11	89
	C	12.9	-	-	18.3	-	-	18.9	-	-
	Total	95.7	-	-	96.0	-	-	94.9	-	-
(2)	A	41.2	45	55	40.7	44	56	41.3	47	53
	B	29.5	49	51	23.4	51	49	22.8	49	51
	C	12.4	-	-	18.2	-	-	17.8	-	-
	Total	83.1	-	-	82.3	-	-	81.9	-	-
(3)	A	25.9	81	19	22.4	79	21	21.8	85	15
	B	19.1	84	16	15.6	86	14	16.6	87	13
	C	11.7	-	-	17.9	-	-	18.0	-	-
	Total	56.7	-	-	55.9	-	-	56.4	-	-
(4)	A	9.5	90	10	8.8	95	5	8.6	91	9
	B	9.9	93	7	8.1	90	10	7.9	88	12
	C	7.0	-	-	9.6	-	-	9.7	-	-
	Total	26.5	-	-	26.5	-	-	26.2	-	-
(5)	A	3.6	96	4	3.6	95	5	3.7	94	6
	B	3.4	95	5	2.2	93	7	2.9	97	3
	C	1.3	-	-	1.5	-	-	1.7	-	-
	Total	8.3	-	-	7.3	-	-	8.3	-	-

### 3.3 蒸解途中に白液およびキノン化合物を添加した場合における分布

分布の結果を重量で表したものを Table 4.4 に、比率で表したものを Table 4.5 に示す。

蒸解開始時(Fig4.1 の(a))および蒸解途中(Fig4.1 の(b))に AQ または AHQ を 0.05%ずつ、合計 0.10%添加して Fig4.1 の(3)でサンプリングし、酸化型と還元型のキノン化合物をそれぞれ定量した結果を、Table 4.4 または Table 4.5 の“(a) and (b)”に示す。さらに、蒸解開始時ではキノン化合物を添加せず、蒸解途中のみにキノン化合物を添加した実験も行った。結果を Table 4.4 または Table 4.5 の“(b)”に示す。

AQ を添加した場合、フラクション A も B も Table 4.4 の(a)と同様に、ほとんどのキノン化合物が酸化型の AQ として定量された。一方、AHQ を添加した場合でも、ほとんどのキノン化合物が酸化型の AQ として定量された。フラクション B の量は AQ も AHQ もほぼ同じような量であった。酸化型としてしか定量できなかったフラクション C は、第 3 編における結果で示したように AHQ として添加した際の方が多く検出されたことから、AHQ のほとんどは黒液中のリグニン由来の分解物によって酸化されたものの、AQ として添加したものと比べてその粒径は小さく、チップ内部に浸透しやすかったことが考えられる。本実験では、フラクション C において酸化型と還元型のどちらが主に存在しているかを明らかにすることはできなかった。キノン化合物が AHQ としてチップ中のリグニンとより多く反応するためには、蒸解の途中で還元剤を大量に添加するか、修正クラフト蒸解の特徴を生かし、黒液を多く抽出してから、還元型キノン化合物を添加することが好ましいと考えられる。ただし、その場合には、前編で指摘したように、蒸解途中で添加したキノン化合物のチップへの浸透をいかに高めるかという課題が存在する。

Table 4.4 Influence of timing of quinone compound addition  
on the distribution of quinone compounds (mg)

Fraction	Kraft-AQ								
	(a) <sup>*1</sup>			(a) and (b) <sup>*2</sup>			(b) <sup>*1</sup>		
	distr.	ox.	red.	distr.	ox.	red.	distr.	ox.	red.
A	10.9	8.8	2.1	23.1	20.8	2.3	25.5	23.2	2.3
B	7.6	6.4	1.2	7.0	5.7	1.3	9.5	7.8	1.7
C	4.5	-	-	3.5	-	-	1.4	-	-
Total	23.0	-	-	33.6	-	-	36.4	-	-

Fraction	Kraft-AHQ								
	(a) <sup>*1</sup>			(a) and (b) <sup>*2</sup>			(b) <sup>*1</sup>		
	distr.	ox.	red.	distr.	ox.	red.	distr.	ox.	red.
A	9.9	7.8	2.1	20.4	14.5	5.9	24.8	19.4	5.4
B	6.0	5.2	0.8	7.1	5.3	1.8	8.4	7.1	1.3
C	7.2	-	-	5.3	-	-	3.5	-	-
Total	23.1	-	-	32.7	-	-	36.7	-	-

\*1: Dosage of quinone compound was 0.05% (based on weight of the oven-dried wood.)

\*2: Total dosage of quinone compound was 0.10% (0.05% at (a) and 0.05% at (b))

Table 4.5 Influence of timing of quinone compound addition  
on the distribution of quinone compounds (%)

Fraction	Kraft-AQ								
	(a) <sup>*1</sup>			(a) and (b) <sup>*2</sup>			(b) <sup>*1</sup>		
	distr.	<i>ox.</i>	<i>red.</i>	distr.	<i>ox.</i>	<i>red.</i>	distr.	<i>ox.</i>	<i>red.</i>
A	26.4	81	19	56.1	90	10	61.9	91	9
B	18.4	84	16	16.9	81	19	23.0	82	18
C	11.0	-	-	8.4	-	-	3.5	-	-
Total	55.8	-	-	81.4	-	-	88.4	-	-

Fraction	Kraft-AHQ								
	(a) <sup>*1</sup>			(a) and (b) <sup>*2</sup>			(b) <sup>*1</sup>		
	distr.	<i>ox.</i>	<i>red.</i>	distr.	<i>ox.</i>	<i>red.</i>	distr.	<i>ox.</i>	<i>red.</i>
A	24.1	79	21	49.4	71	29	60.3	78	22
B	14.6	86	14	17.2	75	25	20.4	84	16
C	17.5	-	-	12.8	-	-	8.6	-	-
Total	56.2	-	-	79.4	-	-	89.3	-	-

\*1: Dosage of quinone compound was 0.05% (based on weight of the oven-dried wood.)

\*2: Total dosage of quinone compound was 0.10% (0.05% at (a) and 0.05% at (b))

#### 第4章 結論

蒸解の進展に伴うキノン化合物の分布の変化を、酸化型(キノン)および還元型(ヒドロキノン)に分けて調べることを試みた。その結果、蒸解初期には還元型のキノン化合物が多く検出された。その後、蒸解の進展に伴い、酸化型のキノン化合物が多く検出されるようになった。蒸解途中でキノン化合物を添加した場合、チップ外部の黒液およびチップの洗浄液から得たキノン化合物は、いずれも酸化型として多く検出された。以上の結果から、蒸解の全過程にわたってキノン化合物の酸化還元サイクルが効率的に機能していない可能性が示された。

## 引用文献

- 1) Gierer,J., Kjellman,M. and Norén,I.: *Holzforschung* 37(1) 17-22 (1983)
- 2) Fleming,B.I., Kubes,G.J., Macleod,J.M. and Bolker,H.I.: *Tappi Journal* 62(7) 55-58 (1979)
- 3) Armentrout,D.N.: *Tappi Journal* 64(9) 165-169 (1981)

## 第5編 キノン化合物の酸化還元サイクルの機能を向上させるための研究(I)

### —還元剤の添加による脱リグニンの促進—

#### 第1章 緒言

第4編では、キノン化合物の酸化型と還元型についてそれぞれ定量し、蒸解の進展に伴う存在比の変化を調べた。その結果、蒸解開始時は還元型が多く、蒸解中期から末期にかけて酸化型が多かった。したがって、蒸解温度が高くなって脱リグニン反応が活発になってくると、蒸解液中の酸化剤の量が多くなり、結果としてキノン化合物が酸化型に偏って脱リグニンに寄与していない状態になっている可能性があり、蒸解においてキノン化合物の酸化還元サイクルが効率的に機能していない部分がある可能性が考えられた。このことについて、蒸解中期から末期にかけて多く存在している酸化型のキノン化合物を還元することができれば、脱リグニンを促進させることになり、より低カッパー価のパルプが得られるであろう。キノン化合物を添加していない例であるが、クラフト蒸解に還元剤を添加した研究は古くから行われている。壁谷ら<sup>1)</sup>はヒドラジンを、三宅<sup>2)</sup>は水素化ホウ素ナトリウムを用いたクラフト蒸解を行い、それぞれパルプ収率向上の効果が現れたことを報告している。しかし、これらの還元剤は多くの量を要し、経済的に有利とは言い難い。比較的安価な還元剤として、デンプンが用いられている。また、蒸解中に木材のヘミセルロースの一部から溶出した糖も、還元剤として働くことが知られている。修正クラフト蒸解の特徴を生かし、蒸解初期に還元性の糖成分を多く含む蒸解液を一度抽出し、蒸解中期以降に再添加すること、また、その際にリグニン由来の分解物(酸化剤)を含む黒液を抽出することを組み合わせることにより、キノン化合物の酸化還元サイクルの機能を向上させ、低カッパー価のパルプが得られることが期待できる。

本編では、還元剤としてデンプンまたは木材チップから白液に溶解したヘミセルロース成分を用い、第一にリグニンモデル化合物のキノン添加クラフト蒸解を行い、モデル化合物の分解の程度を検討した。第二にユーカリ材のキノン添加修正クラフト蒸解を行い、還元剤添加による効果を検討した。

## 第2章 実験方法

### 2.1 リグニンモデル化合物を用いたクラフト蒸解

リグニンモデル化合物として  $\alpha$ -グアイアシルエチレングリコール- $\beta$ -グアイアシルエーテル(GEGE)を用い, Fig.5.1 に示した方法に従って行った。 $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)-アセトグアイアコン(MPAG)までは細谷ら<sup>3)</sup>の方法に従って合成した。MPAGを室温下 0.1N 水酸化ナトリウム水溶液中で水素化ホウ素ナトリウムを少量ずつ添加して  $\alpha$  位を還元し, GEGE を得た。収率は 26.6%であった。蒸解に用いる白液は試薬で調製し, 組成は  $\text{Na}_2\text{S}:\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 30.0:70.0:22.5$  ( $\text{Na}_2\text{O}$  換算)とし, 活性アルカリ濃度は 62.0g/Lとした。キノン化合物は DDA を使用した。

クラフト蒸解は 300ml ステンレス製オートクレーブを用いて行った。窒素気流下で GEGE を約 500mg と, 内部標準として p-イソプロピルフェノール約 60mg を, 100ml の白液と共にオートクレーブへ添加した。そこに DDA を 1.3%(対 GEGE), 還元剤としてデンプン(特級試薬)を 2.0 または 4.0%(対 GEGE)を添加した実験も行った。蒸解温度は 120 とし, 所定時間後に反応液を 0.4ml サンプルング後, ジオキサン:水(90:10)で希釈し, 分解物であるグアイアコール(GA)を HPLC で定量した。反応式を Fig.5.2 に示す<sup>4)</sup>。HPLC 条件は以下の通りである。カラム: Inertsil ODS-80A, 4.6mm  $\times$  250mm, カラム温度: 45 , キャリヤー: メタノール/水 = 60/40 (pH3.0), 流速: 0.5ml/分, 検出波長: UV225nm。

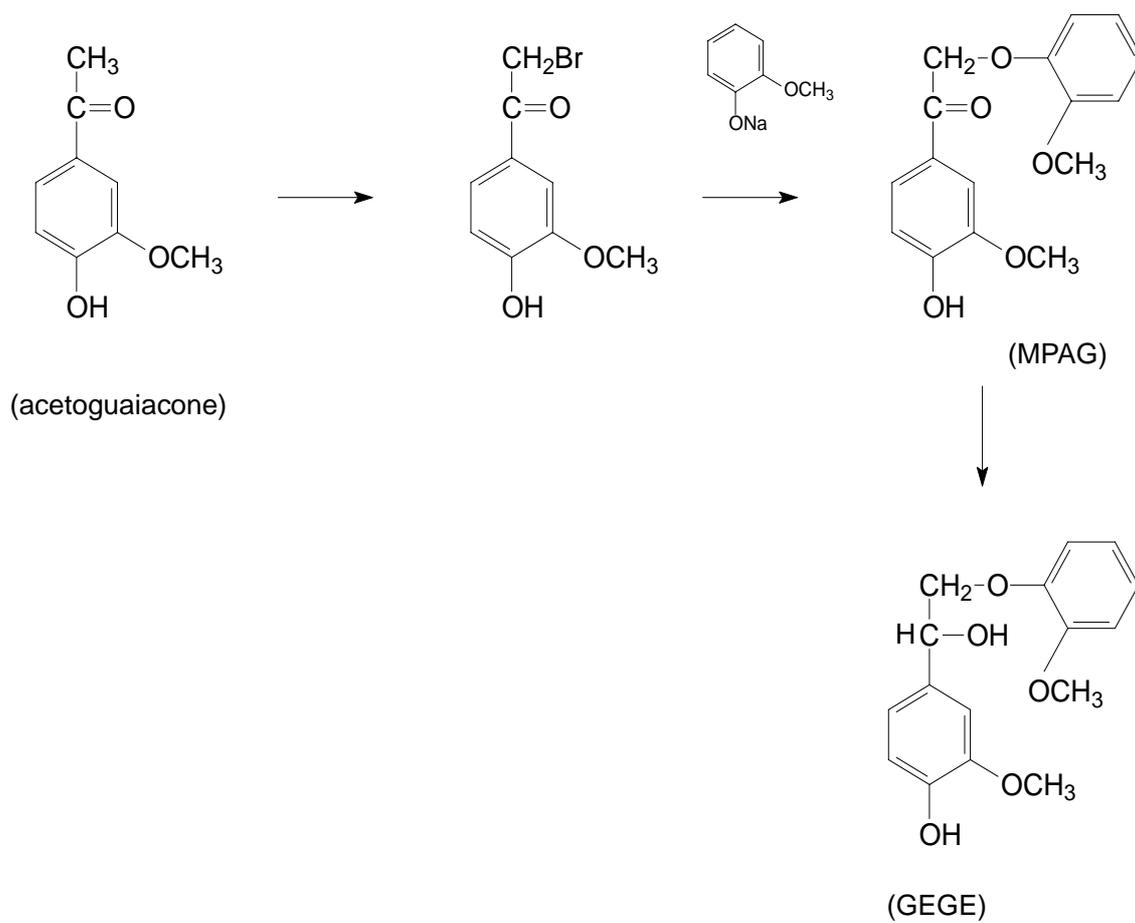


Fig.5.1 Synthesis of  $\alpha$ -guaiacyleneglycol- $\beta$ -guaiacyl ether (GEGE)

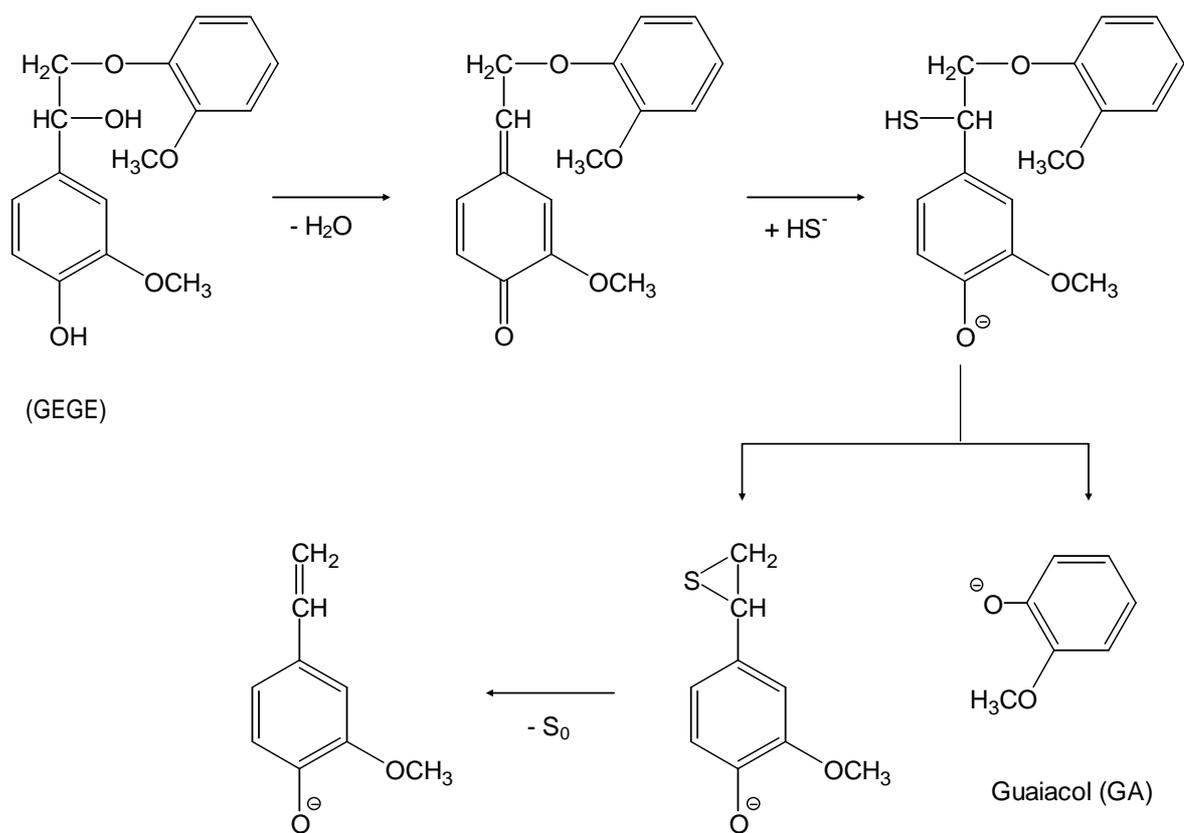


Fig.5.2 Reaction scheme of GEGE degradation during kraft cooking <sup>4)</sup>

## 2.2 還元剤を用いたキノン添加クラフト蒸解

チップはユーカリ(*Eucalyptus urophylla*)を用い,チップサイズは長さを繊維方向に約 3cm,幅を約 1cm,厚さを約 5mm に切りそろえた。チップ(絶乾相当で 83.6g)を水に一昼夜浸漬させ,水分含有率が 50%(含水率 100%)となるように調湿した。白液は硫化ナトリウム九水和物,水酸化ナトリウム,炭酸ナトリウムの試薬を用い,組成が  $\text{Na}_2\text{S}:\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 28.5:71.5:22.5$  ( $\text{Na}_2\text{O}$  換算)になるように調製した。キノン化合物は DDA を用い,添加率は絶乾チップ重量あたり 0.05%(AQ 換算)とした。

木材チップから溶解したヘミセルロース成分を得るために,クラフト蒸解を行う前に白液を用いて低温処理を行った。実験の温度プロファイルを Fig.5.3 に示す。低温処理およびクラフト蒸解は,研究用木材蒸解装置を用い,蒸解釜に調湿したチップを入れた後,DDA を含む白液を添加して 100 で 60 分間保持した。活性アルカリ添加率は 16.0 または 18.0%,液比は 3.3L/kg とした。低温処理後,窒素雰囲気下で蒸解釜から還元性の糖成分を含む白液( $L_{\text{red}}$ ) 65ml を抽出した後,蒸解を開始した。抽出した液量は蒸解釜内の液量の約 24%に相当する。そして,130 に達した時点で  $L_{\text{red}}$  の全量を蒸解釜に再添加した。その後,蒸解温度は 155 に保持し,Hファクターが 500 に達するまで蒸解を行った。蒸解釜から取り出したパルプは離解機で解繊した後,洗浄し,105 で 8 時間乾燥してパルプ収率を測定した。また,カップー価は TAPPI 法 T236cm-85 により測定した。

さらに, $L_{\text{red}}$ と同じ活性アルカリを含む白液( $L_{\text{prep}}$ )を用いた蒸解実験も行い, $L_{\text{red}}$ に含まれているヘミセルロース成分の影響を調べた。また, $L_{\text{prep}}$ にデンプンを 2%(対絶乾チップ重量)加えた白液( $L_{\text{st}}$ )を用いた蒸解実験も行い,還元剤添加による効果を調べた。 $L_{\text{red}}$ 中の活性アルカリ濃度および糖成分を定量するために,別に低温処理を行って  $L_{\text{red}}$ を得た。抽出液中の糖成分について,TAPPI 法 T249hm-85 を参考にして測定した結果,定量した結果は以下の通りであった。グルコース:0.03%,マンノース:0.12%,キシロース:0.25%,ガラクトース:0.09%,アラビノース:0.03%,合計:0.52%。

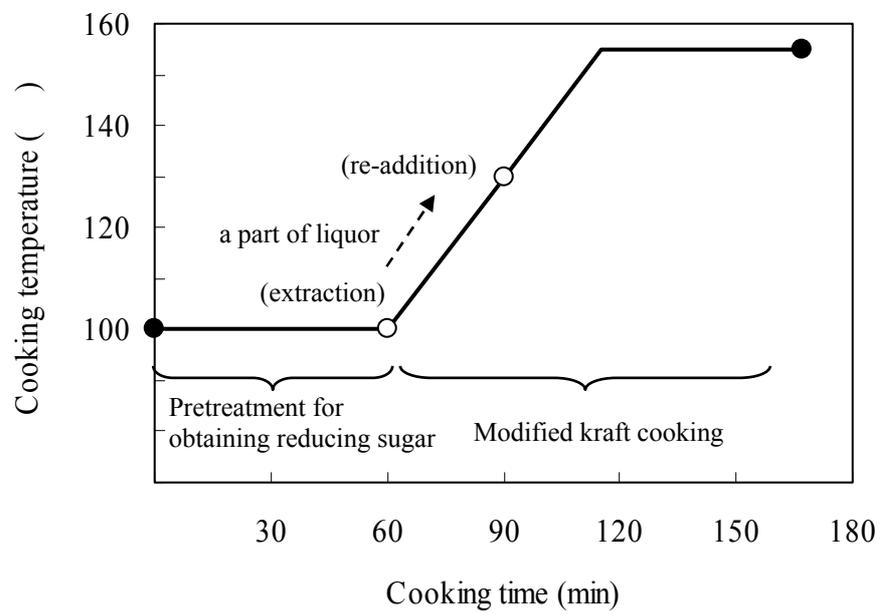


Fig.5.3 Temperature profile of kraft cooking using eucalyptus wood

### 第3章 結果および考察

#### 3.1 リグニンモデル化合物を用いたクラフト蒸解

GEGE を用いて DDA 添加クラフト蒸解を行い、分解して得られた GA の生成量を比較した結果を Fig.5.4 に示す。デンプンを 2% 添加することにより GA 生成量が増加したが、蒸解開始から 60 分になるとデンプンの添加による差がほとんど見られなくなった。さらに、デンプン濃度を 4% とした場合には、GA 生成量は蒸解開始から 60 分経過しても増加していた。これらの結果を実際のクラフト蒸解にあてはめて考えると、DDA による脱リグニンがデンプンの添加で促進されるが、DDA の還元が律速になることが考えられた。

ただし、キノン化合物を含まないアルカリ性蒸解において、還元糖が存在すると  $\beta$ -O-4 結合の還元的開裂が促進されることが知られており、本実験の結果の解釈にはその事を考慮する必要がある。今後の課題として、DDA を添加しないクラフト蒸解にデンプンを添加し、GEGE からの GA の生成を調べる事が挙げられる。

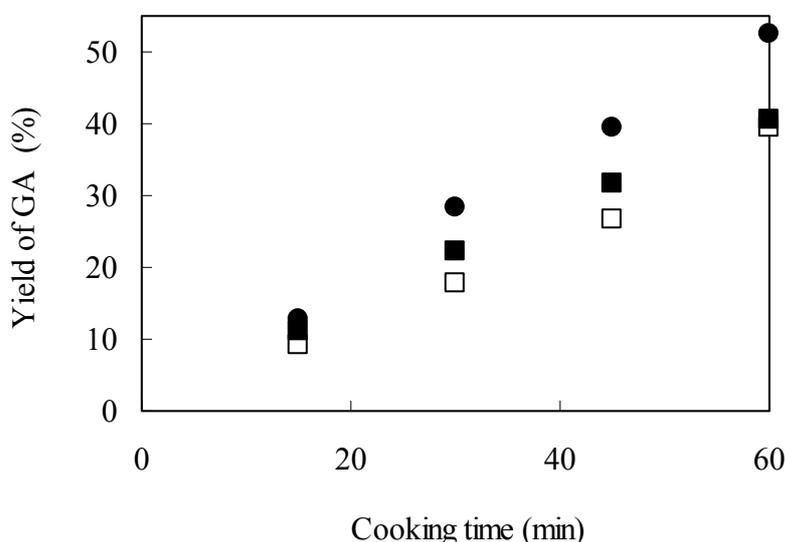


Fig.5.4 Effect of reducing agent on the degradation of lignin model compound

Note: The symbol represents the results of DDA addition;

● : 1.3% DDA,    ■ : 1.3% DDA and 2% starch,    □ : 1.3% DDA and 4% starch.

### 3.2 還元剤を用いたキノン添加クラフト蒸解

クラフト蒸解を行って得たパルプのカッパー価とパルプ収率との相関を Fig.5.5 に示す。DDA を添加しなかった場合、低温処理後抽出した白液 ( $L_{red.}$ ) をそのまま戻して蒸解を行った条件と、 $L_{red.}$  と同じ活性アルカリ濃度を有し、ヘミセルロース成分を含まない調製白液 ( $L_{prep.}$ ) を添加して蒸解を行った条件とを比較すると、カッパー価はほとんど同じであり、パルプ収率は  $L_{red.}$  を用いた条件の方が高い結果が得られた。一方、デンプンを含む調製白液 ( $L_{st.}$ ) を添加した条件では、カッパー価もパルプ収率も高い結果が得られた。DDA を添加した場合においても同じような傾向が見られた。

デンプンを蒸解途中で添加することによって、カッパー価の低減を期待したが、予想に反してカッパー価もパルプ収率も大幅に増加した結果が得られた。したがって、蒸解が進まなくなったことが考えられ、デンプンがアルカリを消費した可能性が高い。3.1 項のリグニンモデル化合物を用いた蒸解実験は 120 で行ったのに対し、今回の白液再添加実験は 130 の時点でデンプンの再添加を行ったので、温度の違いが影響を及ぼしているのかもしれない。原因を究明するためにはさらなる調査が必要であるが、還元剤としてデンプンを適用できる可能性は低いと考えられた。

一方、低温処理後に抽出したヘミセルロース成分を、蒸解途中で戻して蒸解を行った場合でもパルプ収率が増加していた。この原因の一つとして、溶出したキシランの一部からヘキセンウロン酸が生成し、パルプに再吸着することが考えられたが、カッパー価が増加していないことから断定しにくい。今後、ヘミセルロース成分がより高い濃度で実験を行い、その影響を追求していく必要がある。ただし、添加効果を明らかに発現させるためには、今回の条件よりも多くのヘミセルロースが必要と考えられ、現実の蒸解工程に適用するのは困難であろう。比較的安価な他の還元剤を探索することが今後の課題である。

今回の実験では、DDA の添加の有無による差はほとんど見られなかった。逆に言うと、蒸解初期でヘミセルロースの一部を含む蒸解液を抽出しても、DDA (キノン化合物) の効果は変わらないことが示された。

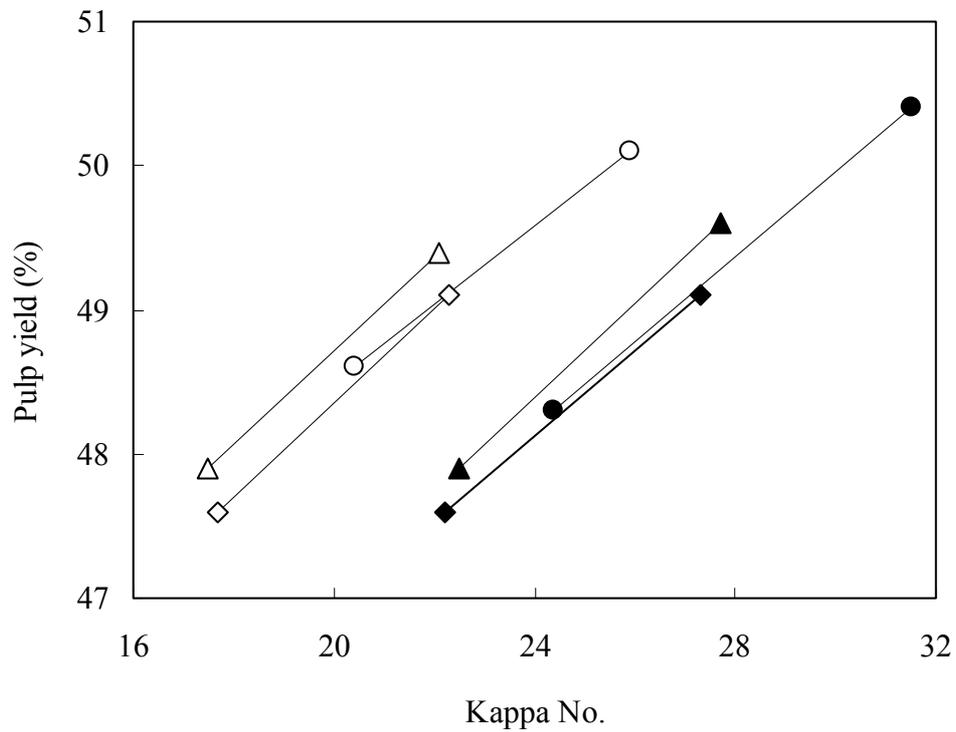


Fig.5.5 Effect of reducing agent on the cooking results

Note: The symbol represents the results of reducing agent and DDA addition;

: L<sub>prep</sub>. (liquor containing active alkali),

: L<sub>red</sub>. (liquor containing reducing sugar and active alkali),

: L<sub>st</sub>. (liquor containing 2% starch and active alkali).

: without DDA

: 0.05% DDA

## 第4章 結論

キノン化合物の酸化還元サイクルの機能を向上させることを目的として、蒸解中期以降に多く存在する酸化型キノン化合物を還元するための還元剤(デンプンまたは木材チップから溶解したヘミセルロース成分)を用いる実験を行った。まず、リグニンモデル化合物を用いてキノン添加クラフト蒸解を行い、デンプンの添加によってモデル化合物の $\beta$ -O-4 結合が促進されていることが認められた。次に、ユーカリ材を用いてキノン添加修正クラフト蒸解を行い、還元剤添加による脱リグニンの効果を検討した。その結果、蒸解の途中で溶解ヘミセルロース成分を添加してもわずかな添加効果しか見られなかった。一方、デンプンの添加効果は観測されなかった。

今回の実験では、DDA の添加の有無による差はほとんど見られなかった。逆に言うと、蒸解初期でヘミセルロースの一部を含む蒸解液を抽出しても、DDA(キノン化合物)の効果は変わらないことが示された。

## 引用文献

- 1) 壁谷洋, 久保隆昌, 木村裕: 紙パ技協誌 19(11) 53-56 (1965)
- 2) 三宅基夫: 紙パ技協誌 24(2) 74-80 (1970)
- 3) 細谷修二, 金沢健治, 金子英信, 中野準三: 木材学会誌 26(2) 118-121 (1980)
- 4) Gierer, J., Lenz, B. and Wallin, N.: Tappi Journal 48(7) 402-405 (1964)

## 第6編 キノン化合物の酸化還元サイクルの機能を向上させるための研究( )

### —蒸解初期における多糖類の還元性末端の安定化—

#### 第1章 緒言

##### 1.1 キノン化合物による多糖類の酸化・安定化

第3編および第4編では、修正クラフト蒸解におけるチップ内外へのキノ化合物の分布を検討し、蒸解途中で添加したキノ化合物はチップ内部へほとんど浸透していなかったことを示した。さらに、蒸解の進展に伴う分布の変化も調べた結果、蒸解初期において、チップ外に存在する黒液中のキノ化合物は大幅に減少したが、チップに吸着したキノ化合物はほとんど減少しなかったことを示した。したがって、アントラキノ化合物によってパルプ収率を効率的に向上させるためには、蒸解開始時にできるだけ多くの量を浸透させ、多糖類の還元性末端基に作用させることが重要であると考えられる。アルカリ性蒸解におけるキノ化合物の作用機構として、多糖類の還元性末端の酸化・安定化によるピーリング反応を防止することが知られている<sup>1)</sup>。酸化型構造を持ったキノ化合物は、蒸解する前から多糖類中に存在する還元性末端だけでなく、蒸解中に加水分解反応によって生成する還元性末端にも作用し、パルプ収率や粘度の向上をもたらすと考えられている。蒸解反応中、キノ化合物がそれぞれの還元性末端にどの程度作用しているかを調べることは、キノ化合物の蒸解における反応機構を明らかにするために重要であると思われる。

##### 1.2 キノン化合物による効果向上のための課題

現在、パルプ工場で用いられているキノ化合物として、9,10-アントラキノ(AQ)と1,4-ジヒドロ 9,10-ジヒドロキシアントラセン(DDA)が挙げられる。キノ化合物の効果について、野村ら<sup>2)</sup>は標準酸化還元電位( $E_0$ )と関連づけて考察しており、 $E_0$  が 0.10 ~ 0.25V の範囲内にあるキノ化合物がパルプ収率向上効果および銅価の低減が大きく、特に DDA, 1,2-ジヒドロキシ-9,10-アントラキノが AQ よりパルプ収率の向上効果および銅価の低減効果が大きかったことを報告した。一方、Holton ら<sup>3)</sup>は、2-メチル-9,10-アントラキノが AQ より銅価の低減効果が大きかったことを報告

した。E<sub>0</sub> が低い(小さい)電位であるほど還元力が強いため、脱リグニンへ有利に作用すると考えられる。一方、E<sub>0</sub> が高い(大きい)電位であるほど酸化力が強く、多糖類の還元性末端への酸化へ有利に働くと考えられる。AQ を含めたこれらのキノン化合物の E<sub>0</sub> は 0.13 ~ 0.16V の範囲内にあり、キノン化合物が有効に酸化還元サイクルを機能するための最適な電位がこの付近に存在することが考えられる。

一方、キノン化合物を蒸解の早い段階から機能させるために、蒸解液に対する溶解性が高いことも必要な条件であるといえる。第3編では DDA と AHQ および AQ について、チップ内外の分布を比較した結果、水溶性の DDA と AHQ の方が水不溶性の AQ よりチップ内部に浸透する割合が大きく、脱リグニン度が高かったことを報告した。しかし、DDA や AHQ は還元型のキノン化合物であり、多糖類と作用するためにはリグニンとの作用などによって酸化型のキノン化合物になる必要があるので、蒸解開始時のような低温の条件では、還元型のキノン化合物はリグニンと作用しにくく、結果として多糖類の安定化効果に不利であることが予想される。

以上のことから、効率的に多糖類の還元性末端を酸化・安定化するキノン化合物は、E<sub>0</sub> を特定の範囲内に有し、蒸解液に可溶である酸化型のものと考えられる。溶解度の高い酸化型キノン化合物として、アントラキノ骨格にカルボン酸基やスルホン酸基を導入した化合物が挙げられる。野村ら<sup>2)</sup>は AQ のジスルホン酸を用いてクラフト蒸解実験を行ったが、効果は AQ より低かった。この理由として、AQ ジスルホン酸の E<sub>0</sub>(0.228V) が前述した酸化還元サイクルを効率的に行うための最適な電位の範囲外にあり、還元力が小さかったためと考えられる。

そこで、本編ではキノン化合物による効果向上のための研究として、第一に、あらかじめ還元性末端を安定化したセルロースを用いてモデルクラフト蒸解を行い、蒸解中の多糖類とキノン化合物との反応性を検討した。第二に、アントラキノ骨格を有し、溶解度を高めるためにスルホン酸基を付加し、さらに、E<sub>0</sub> にスルホン酸基の影響を少なくするためにスルホン酸基とアントラキノ骨格との間にメチレン基をはさんだ、2-アントラキノイル- $\alpha$ -メタンスルホン酸ナトリウム(SMAQ)、および2-アントラキノイル- $\alpha$ -エタンスルホン酸ナトリウム(SEAQ)を合成した。そして、これらを用いてクラフト蒸解を行い、パルプ収率向上効果を検討した。

## 第2章 実験方法

### 2.1 セルロースを用いたキノン添加クラフト蒸解

使用原料は、脱脂セルロース綿、ヒドロセルロースを用いた。ヒドロセルロースは、セルロース綿を 0.1N 硫酸中に入れ、100 で 100 分間処理して得た。還元性末端の還元処理は、2.0N 水酸化ナトリウム水溶液 200ml にセルロース約 3g と水素化ホウ素ナトリウム 50mg を添加し、窒素気流下で攪拌しながら 95 で 60 分間の反応を行った。反応後は冷却し、ガラスフィルター（G2）でろ過してイオン交換水で洗浄し、乾燥して還元処理したセルロースを得た。蒸解白液は試薬（和光純薬工業(株)製）を用いて調製した。キノン化合物は AQ（川崎化成工業(株)製）を 5.0%濃度の水スラリーに調製したものを使用した。

蒸解は 100cc ステンレス製オートクレーブを用いて行った。白液の組成は  $\text{Na}_2\text{S}:\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 30.0:70.0:22.5$  ( $\text{Na}_2\text{O}$  換算)とした。AQ 添加率は 0.25%、AA 添加率は 206% (共に対絶乾セルロース重量)とし、170 で 60 分間蒸解を行った。蒸解後はセルロースをろ別し、洗浄・乾燥して重量を測定し、セルロース回収率を算出した。

## 2.2 水溶性酸化型キノン化合物の合成

以下に示した方法で SMAQ および SEAQ を合成した。合成スキームを Fig.6.1 に示す。なお、試薬はすべて和光純薬工業(株)製を使用した。

### 2.2.1 SMAQ の合成

500ml 容 4 つ口フラスコに、2-メチル-9,10-アントラキノン(MAQ)を 31.2g(140mmol)、N-臭化コハク酸イミドを 25.1g、アゾビスイソブチルニトリルを 1.37g、そして四塩化炭素 300ml を入れ、110 で臭素化した。不溶物をろ別し、ろ液を濃縮・再結晶させ、反応物をトルエンに溶解させ、メタノールで洗浄した後、反応物 2-( $\alpha$ -プロモメチル)-9,10-アントラキノン(BMAQ)18.2g を得た。続いて、1000ml 容 4 つ口フラスコに、BMAQ と亜硫酸水素ナトリウム 6.3g をジオキササン 200ml とイオン交換水 200ml の混合溶液に入れ、130 でスルホン化を行った。冷却後、アセトンと蒸留水を加えて濃縮し、反応物をろ過した。その後、酢酸エチルおよび n-ヘキサンので洗浄し、最終反応物 SMAQ を得た。

### 2.2.2 SEAQ の合成

出発物質として 2-エチル-9,10-アントラキノン(EAQ)を 32.8g(139mmol)用い、中間生成物として 2-( $\alpha$ -プロモエチル)-9,10-アントラキノン(BEAQ)30.0g を得て、BEAQ と亜硫酸ナトリウム 11.8g と酢酸 5.7g をジオキササン 200ml とイオン交換水 200ml の混合溶液に入れてスルホン化を行った以外は 2.2.1 項と同様の操作を行い、最終反応物 SEAQ を得た。

SMAQ および SEAQ の純度は HPLC を用いた内部標準法によって測定した。HPLC 条件は以下の通りである。カラム: L-Column ODS ( 4.6mm × 250mm), カラム温度: 35 , キャリヤー: アセトニトリル / 水 = 80/20(pH2.5), 流速: 1.0ml/分, 検出波長: UV235nm, 内部標準: ジフェニル。

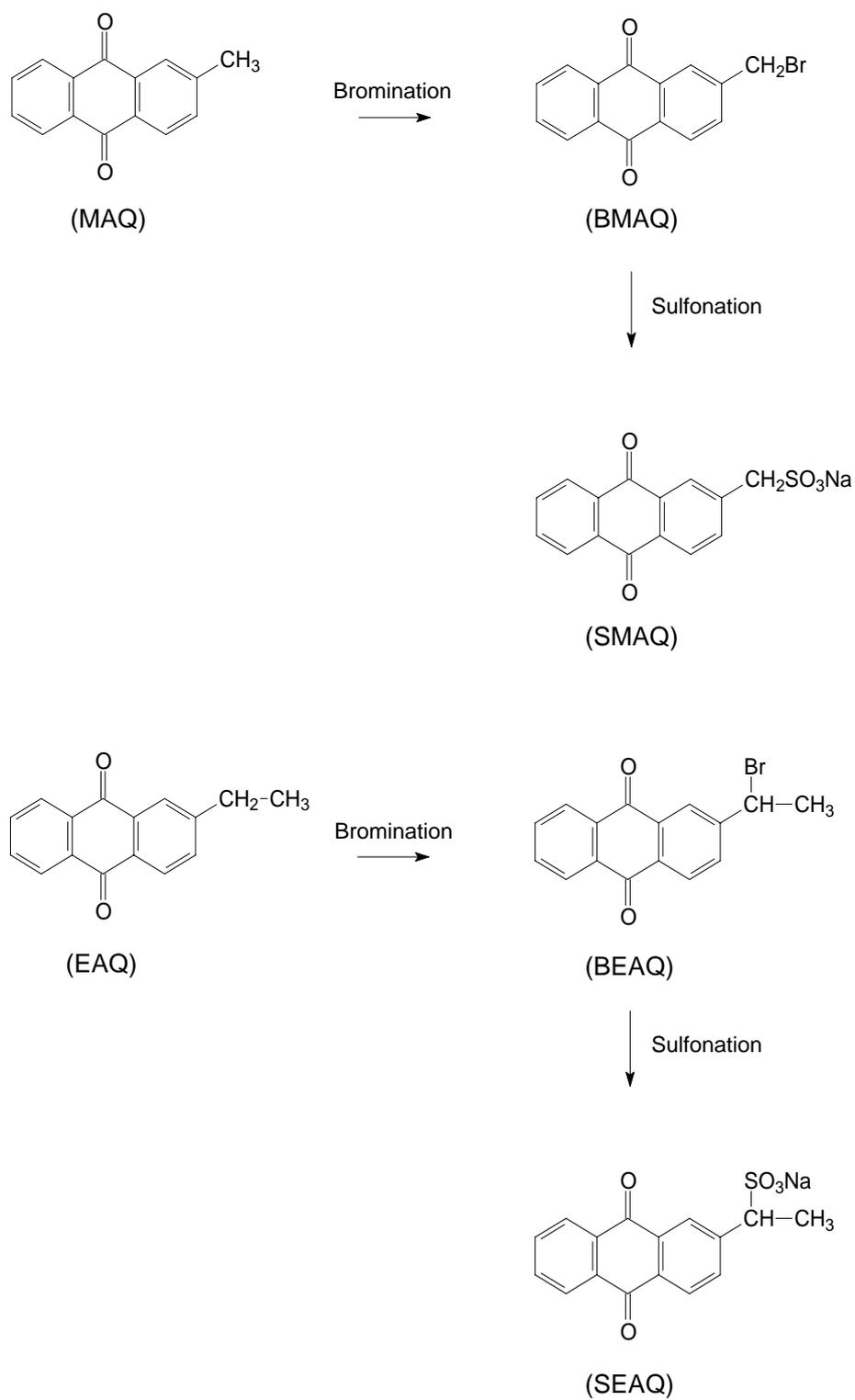


Fig.6.1 Reaction scheme of 2-anthraquinol- $\alpha$ -methanesulfonic acid sodium salt (SMAQ) and 2-anthraquinol- $\alpha$ -ethanesulfonic acid sodium salt (SEAQ)

### 2.2.3 サイクリックボルタンメトリーによる酸化還元電位測定

2.2.2 項で合成した SMAQ および SEAQ の酸化還元電位 ( $E_0$ ) を調べるために、サイクリックボルタンメトリー (CV) を用いて測定した。CV は柳本製作所製 P-1100 型を用いた。測定用溶媒はエタノールと 1.0N 塩酸 (95:5) を用い、キノン化合物濃度は 1.0mmol に調製したものをサンプルとした。使用電極は、作用電極としてグラッシーカーボン電極、参照電極として飽和カロメル電極、補助電極として白金電極を用いた。得られた電流 - 電位曲線の半波電位から標準酸化還元電位を算出した。

### 2.3 水溶性酸化型キノン化合物を用いたクラフト蒸解

チップは製紙工場より得たユーカリ (*Eucalyptus urophylla*) を用い、チップサイズはばらつきを少なくするために、長さを繊維方向に約 3cm、幅を約 1cm、厚さを約 5mm とした。白液は試薬を用いて、組成が  $\text{Na}_2\text{S}:\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 28.5:71.5:22.5$  ( $\text{Na}_2\text{O}$  換算) になるように調製した。チップ (絶乾相当で 83.6g) を水に一昼夜浸漬させ、チップ水分変動による実験誤差を抑えるために含水率が 100% となるように調湿した。活性アルカリ添加率は 16.0, 18.0% とした。キノン化合物は SEAQ と SMAQ、そして比較対照として DDA を用いた。SEAQ と SMAQ は 2.2 項に示した方法で合成し、そのまま白液と混合して添加した。DDA はあらかじめ白液に混合して添加した。各キノン化合物の添加率は、絶乾チップ重量あたり 0.05% とした。

修正クラフト蒸解は以下の条件に従って行った。調湿したチップを、研究用木材蒸解装置を用いて蒸解を行った。蒸解の温度プロファイルを Fig.6.2 に示す。白液一括添加蒸解においては、蒸解釜内でチップを 100 に加温した時点 (a) で、キノン化合物を含む第 1 の白液を全活性アルカリ添加率 (対絶乾チップ重量) の 70% を含み、かつ液比が 3.3L/kg になるように添加し、蒸解を行った。次に、(b) の時点であらかじめ別の容器で 130 に加温していた残りの活性アルカリを含む第 2 の白液 58ml を直ちに添加した。これにより液比は 4.0L/kg となった。キノン化合物の添加率は、絶乾チップ重量あたり 0.05% とした。蒸解釜から取り出したパルプは離解機で解繊した後、洗浄し、105 で 8 時間乾燥してパルプ収率を測定した。また、カップー価は TAPPI 法 T236cm-85 により測定した。

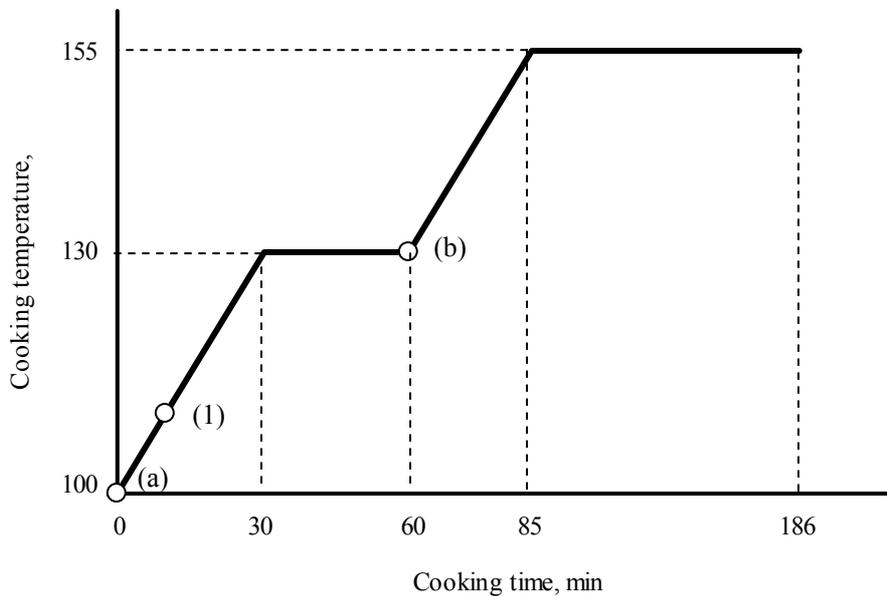


Fig.6.2 Temperature profile of the kraft-quinone cooking

Note: White liquor was added at the point of (a) and (b).

The point for sampling of cooked chips and liquors was (1).

#### 2.4 蒸解における水溶性酸化型キノン化合物の分布

Fig.6.2 で示した温度プロファイル中の(1)の時点, すなわち蒸解開始 10 分後における蒸解釜内の AQ 化合物の分布を調べるために, 第3編の第2章 2.2 項(Fig.3.3)に従ってフラクション A~C を得た。その後内部標準を添加し, HPLC でキノン化合物を定量した。また, SMAQ と SEAQ が蒸解によって変質する可能性が考えられたため, クロロホルムで抽出した定量分析も行った。

HPLC 条件は以下の通りである。カラム: Wakosil-II5 C18, カラム温度: 40 °C, キャリヤー: アセトニトリル / 水 = 65/35 (pH2.5), 流速: 1.0ml/分, 検出波長: UV254nm。

### 第3章 結果および考察

#### 3.1 還元処理セルロースモデル化合物を用いたクラフト蒸解

##### 3.1.1 還元処理の効果

結果を Table 6.1 に示す。ヒドロセルロースを用いた場合、水素化ホウ素ナトリウムで還元処理を行うことによって蒸解後の回収率が約 17%以上増加した。しかし、セルロース綿を用いた場合では、還元処理を行っても蒸解後の回収率はほとんど変わらなかった。この理由として、セルロース綿はヒドロセルロースに比べて還元性末端の数が少ないことが考えられる。なお、還元性末端が還元された割合を調べるため、蒸解を行う前のセルロースを酸加水分解し、グルシトールを定量したところ、その含有率はヒドロセルロースでは 0.31%、セルロース綿では 0.05%であり、ヒドロセルロースの還元性末端はセルロース綿の約 6 倍存在していることが推定された。

Table 6.1 Recovery of cellulose (%) during kraft- or kraft-AQ cooking

Model compounds	Recovery (%)		$\Delta\%$ by AQ addition
	Kraft cooking	Kraft-AQ cooking	
Hydrocellulose	71.5	74.0	2.5
" (reduced)	88.8	91.7	2.9
Cotton cellulose	89.4	93.3	3.9
" (reduced)	89.6	94.1	4.5

### 3.1.2 AQ 添加の効果

AQ を添加し、蒸解して得られたセルロース回収率の結果を Table 6.1 に併せて示す。未処理のヒドロセルロースを用いた場合では、AQ 添加によって回収率が 2.5%向上したのに対し、還元処理を行った場合の回収率は 2.9%の向上であった。一方、未処理のセルロース綿を用いた場合では、AQ 添加によって回収率が 3.9%向上したのに対し、還元処理した場合は 4.5%の向上であった。ヒドロセルロースにおいて、還元処理の有無による AQ 添加の効果に差があまりなかったこと、さらに、AQ 添加による回収率の向上が還元処理による向上(約 17%以上)に比べて小さかったことから、添加された AQ は蒸解前に存在している多糖類の還元性末端の酸化・安定化にはあまり寄与していなかった可能性が示唆された。一方、あらかじめ還元処理によって還元性末端を安定化させた実験結果から、AQ が蒸解中の加水分解で生成した還元性末端の酸化・安定化にも大きく寄与している可能性が考えられる。

以上の結果から、もともと多糖類に存在している還元性末端を選択的に安定化することができれば、パルプ収率向上効果に大きく寄与することが示された。今回の実験で扱ったキノン化合物や還元剤による他に、白液を酸化させて製造するポリサルファイドにも多糖類の還元性末端を安定化する効果があることが知られている。これらを用いて処理温度など適切な条件を設定することによって、蒸解を行う前に元来多糖類に存在している還元性末端を安定化することができれば、非常に高いパルプ収率向上効果を得る可能性があることが考えられる。

### 3.2 水溶性酸化型キノン化合物(SMAQ および SEAQ)の合成

実験項 2.2 にしたがって合成を行った結果は以下の通りである。SMAQ のモル収率は 6.1%、純度は 86.1%であった。不純物として、BMAQ が 2.0%、MAQ が 7.0%含まれていた。一方、SEAQ のモル収率は 17.3%、純度は 91.2%であった。不純物を HPLC で分析したが、EAQ と BEAQ は検出されなかった。SMAQ と SEAQ の NMR 分析チャートをそれぞれ Fig.6.3, Fig.6.4 に示す。

SMAQ と SEAQ の CV による酸化還元電位( $E_0$ )を測定した結果を Fig.6.5 に示す。 $E_0$  はそれぞれ 0.182V, 0.163V であった。

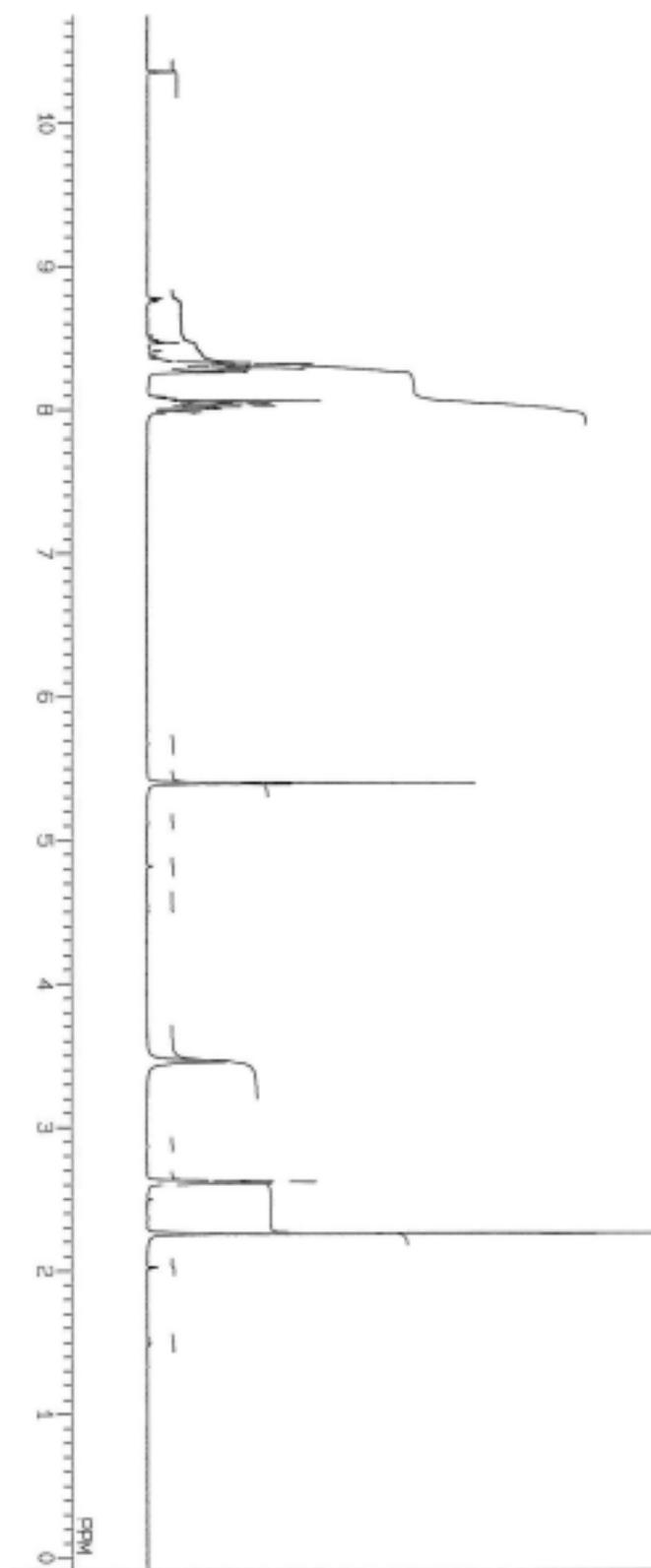


Fig.6.3 The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of SMAQ

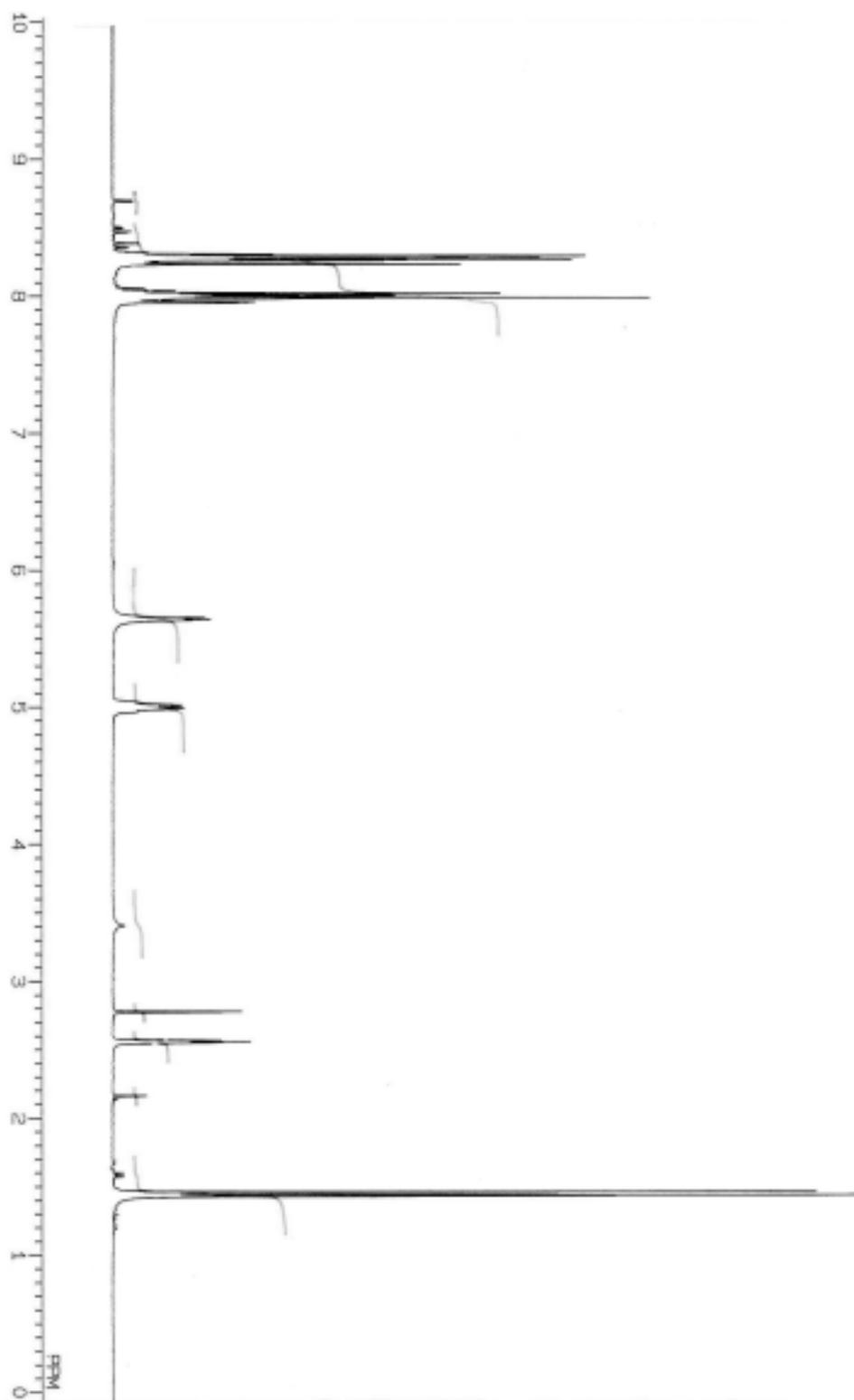


Fig.6.4 The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of SEAQ

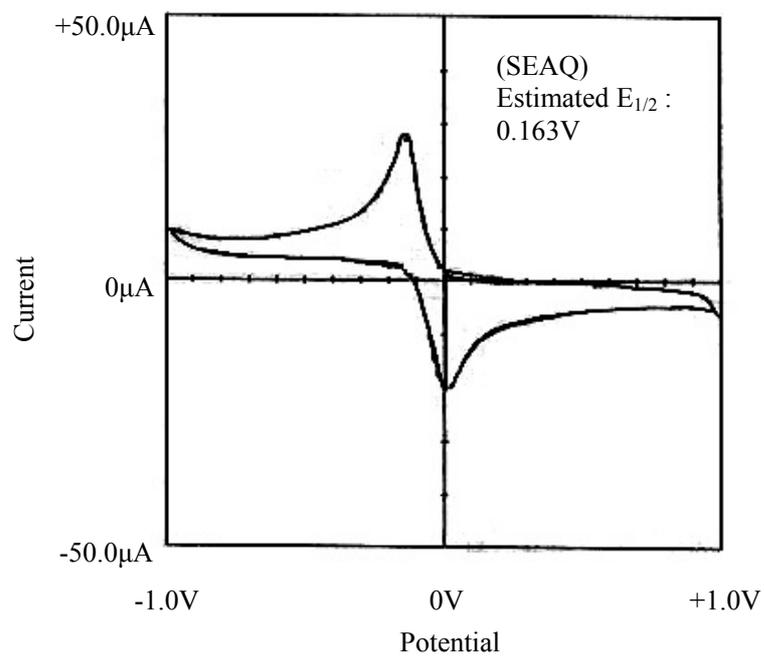
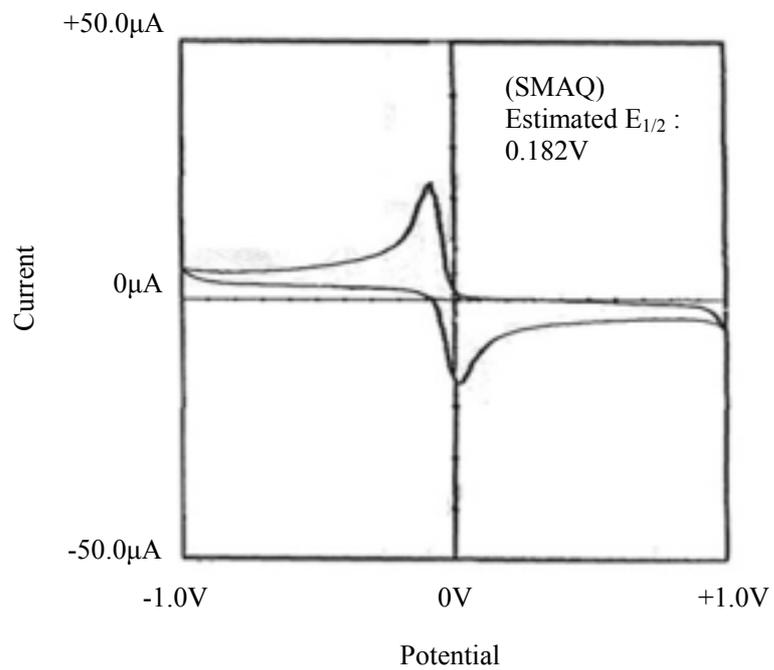


Fig.6.5 Cyclic voltammogram of SMAQ and SEAQ

### 3.3 水溶性酸化型キノン化合物を用いたクラフト蒸解

クラフト蒸解を行い、銅価とパルプ収率との相関で表した結果を Fig.6.6 に示す。同一銅価におけるパルプ収率で比較した場合、SEAQ を添加した条件は、DDA を添加した条件とほぼ同じパルプ収率といえる。しかし、SEAQ の分子量は DDA の約 1.6 倍であり、モル換算で考えた場合、SEAQ は DDA 以上の効果を現していることがいえる。一方、SMAQ を添加した条件は、DDA よりも低いパルプ収率であり、モル換算で計算しても低い結果が得られた。これらの理由として、SEAQ の  $E_0$  が前述した酸化還元サイクルを行うための最適な  $E_0$  の範囲(0.13 ~ 0.16V)に近い値であったのに対し、SMAQ の  $E_0$  はそれより高い(大きい) $E_0$  であったため、還元力が弱く脱リグニンが効率的に機能しなかったことが考えられる。

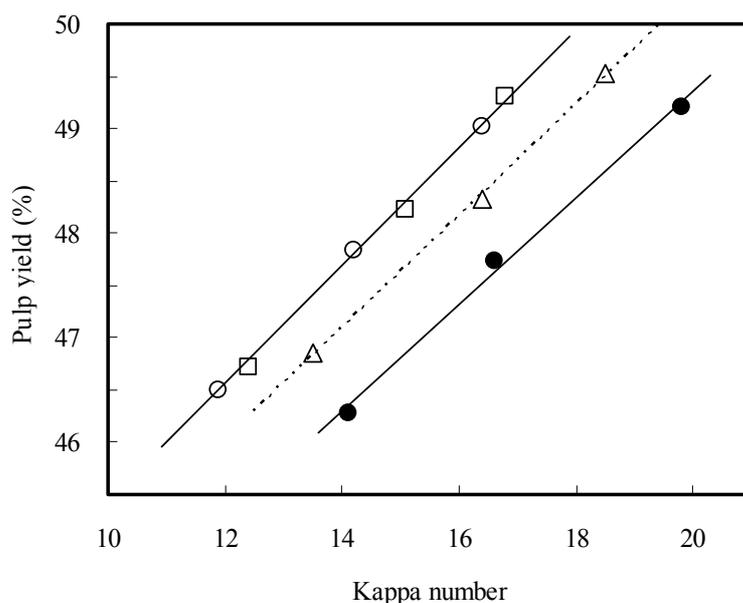


Fig.6.6 Effects of quinone compounds addition on relationship between kappa number and pulp yield

Legend: ○ :absence of quinone compound, □ :DDA addition, △ :SEAQ addition, and ● :SMAQ addition

Note: Dosage of quinone compound was 0.05% on oven dried chips weight.

### 3.4 水溶性酸化型キノン化合物のクラフト蒸解における分布

蒸解開始時に各キノン化合物を添加し、蒸解釜から取り出した混合物からフラクション A ~ C に分別した際に、各フラクションに含まれるキノン化合物成分を定量した結果を Table 6.2 に示す。SMAQ と SEAQ の総回収率は前報で示した DDA のデータと比べてそれぞれほぼ同じであった。さらに、フラクション A への分布は同じであったが、フラクション B への分布が大きく、フラクション C への分布が小さかった。この理由として、SMAQ と SEAQ は水溶性であるため、フラクション B を得るために洗浄する際に、ほとんどのキノン化合物成分が含まれたことが考えられる。しかし、チップ内外の分布 (A と B+C の比) として見た場合、それぞれ DDA の分布と同じ値になったことから、SMAQ と SEAQ のチップへの作用動態は DDA と非常によく似たものであると考えられる。

なお、各フラクションからさらにクロロホルム抽出を行い、非水溶性の形に転換されたキノン化合物の定量を行ったが、得られたキノン化合物はわずかであった。

Table 6.2 Distribution of quinone compounds during kraft-quinone cooking

Note: Sampling point was 10 minute after the beginning of cooking.

Quinone compounds		SMAQ		SEAQ		DDA
		Whole fraction	CHCl <sub>3</sub> extract	Whole fraction	CHCl <sub>3</sub> extract	CHCl <sub>3</sub> extract
Fraction	A	49.5	0.4	48.7	0.3	49.1
	B	42.7	0.3	44.5	0.2	26.9
	C	2.9	0	2.3	0.1	18.9
	total	95.1	0.7	95.5	0.6	94.9

## 第4章 結論

本研究では、キノン化合物による効果向上のための研究を行った。第一にヒドロセルロースを用いて、キノン化合物による酸化・安定化の機構について考察した。その結果、あらかじめ水素化ホウ素ナトリウムで還元処理したセルロースを用いてモデル蒸解を行った場合、セルロース回収率が約 17%向上したのに対して、キノン化合物を添加した場合、セルロース回収率は約 2.5 ~ 4.5%の向上となり、蒸解を行う前の多糖類にもともと存在している還元性末端に作用させることが、パルプ収率の向上に大きく寄与することを示した。第二に、多糖類の酸化安定化と脱リグニンの促進の両方に有効な酸化還元電位を有し、かつ水溶性で酸化型のキノン化合物を合成し、クラフト蒸解を行ったところ、現在パルプ工場で多く用いられている DDA よりも、モル当たりの効果としては高いパルプ収率向上効果が得られた。

## 引用文献

- 1) 石津敦:紙パ技協誌 27(8) 15-21 (1973)
- 2) 野村芳禾, 中村正人:紙パ技協誌 32(12) 713-721 (1978)
- 3) Holton,H.H.: Pulp Paper Canada 78(10) T218-T223 (1977)

## 第7編 キノン添加クラフト蒸解におけるキノン化合物の浸透処理の効果

### 第1章 緒言

クラフトパルプの収率向上技術として、キノン化合物の蒸解助剤としての使用<sup>1)</sup>や、修正クラフト蒸解<sup>2)</sup>が1970年代に提案され、現在も広く用いられている。これらを組み合わせたキノン添加修正クラフト蒸解<sup>3)</sup>において、パルプ収率を効果的に向上させるために、第2編では研究用木材蒸解装置を開発し、修正クラフト蒸解におけるキノン化合物の最適な添加方法を検討してきた。その結果、キノン化合物は蒸解開始時に全量添加することによって最も高い収率向上効果が現れること、蒸解途中の添加は効果が小さいことを示した。さらに、キノン化合物はチップ内部に多く存在させることが効果を向上させるために重要であり、水溶性のキノン化合物は非水溶性のものより浸透しやすいことを示してきた。したがって、キノン化合物をチップ内により多く浸透させるためには、水溶性のものをを用い、チップが最初に接触する液に、浸透に必要な量のアルカリとできるだけ高濃度のキノン化合物を添加することが必要と考えられ、より大きい効果を得ることが期待できる。Strombergら<sup>4)</sup>は、キノン化合物を蒸解釜の各部分だけでなく、チップを脱気加熱処理(スチーミング)した直後の添加も有効であることを特許化している<sup>4)</sup>。

本編では、蒸解を行う前にキノン化合物の浸透を行う工程の導入を想定し、その最適な条件をラボ実験を行うことにより推定した。さらに、それらの条件を用いて浸透処理およびクラフト蒸解を行い、その効果を確認した。

## 第2章 実験方法

### 2.1 使用原料

チップは製紙工場より得たユーカリ(*Eucalyptus urophylla*)を、繊維方向の長さ 3cm、幅 1cm、厚さ 5mm に切りそろえたものを使用し、1バッチの絶乾チップ重量は 83.6g とした。蒸解に使用する白液は市販試薬を用いて調製し、組成は  $\text{Na}_2\text{S}:\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 71.5:28.5:22.5$ 、硫化度は 28.5%とした。活性アルカリ(active alkali, 以下 AA)添加率は、絶乾チップ重量あたり 16.0%とした(浸透処理と蒸解を行った場合)。キノン化合物は AQ と DDA を用いた。添加率は絶乾チップ重量あたり AQ 換算で 0.05%とした。

### 2.2 キノン化合物の浸透処理

キノン化合物の浸透処理およびクラフト蒸解は、研究用木材蒸解装置を用いて行った。あらかじめ蒸留水を加えて調湿したチップを蒸解釜に入れ、所定の温度に加温した。次いで、あらかじめ加温しておいた白液を蒸留水で希釈した液とキノン化合物を添加し、所定時間保持した。キノン処理における温度・時間・AA 添加率・液比の各項目について、Table 7.1 に示した範囲から最適な条件を検討した。検討した項目以外については、Table 7.1 に示した値を用いた。浸透処理における温度・時間・AA 添加率の最適化の実験においては、チップに浸透せずに黒液中に残留したキノン化合物量を指標とした。すなわち、浸透処理後直ちに蒸解釜から採取した黒液から 2ml をとり、過酸化水素 2ml を徐々に滴下してキノン化合物を AQ とし、クロロホルム 2ml を用いて抽出後、HPLC で定量してキノン化合物の回収率を求めた。液比を変えた実験については、黒液が抽出できない条件があったため、下記 2.3 項に従ってクラフト蒸解実験を行い、得られたパルプのカッパー価と収率を比較した。

Table 7.1 Conditions of impregnation stage

	Range	Tentative value
Temperature	70 ~ 130	100
Time	0.5 ~ 30min.	10min.
Active alkali charge	0.5 ~ 10.0%	5.0%

### 2.3 クラフト蒸解

浸透処理後、残りの活性アルカリを含むアルカリ性溶液を添加し、蒸解温度 155 で H ファクターが 500 になるまで蒸解を行った。この時の液比は 4.0L/kg とした。蒸解終了後、蒸解釜から取り出したパルプを離解機で解繊し、十分に洗浄した。その後 105 で 8 時間乾燥してパルプ収率を測定した。また、カップー価は TAPPI 法 T236cm-85 により測定した。

## 第3章 結果および考察

### 3.1 浸透条件の最適化

各条件を変えて実験を行い、キノン化合物の回収率をプロットした結果を Fig.7.1 ~ 7.3 に示す。縦軸は抽出した黒液からのキノン化合物の回収率であり、この値が少ないほどキノン化合物がチップ内部に多く浸透していることが予想される。第3編で、通常のクラフト蒸解における、蒸解開始 10 分後のチップ外黒液中のキノン化合物(フラクション A)の存在比は約 50%であることを確認している。したがって、キノン化合物の回収率が 50%になる点を目安として、評価を行った。

### 3.1.1 温度

浸透温度の影響を調べた結果を Fig.7.1 に示す。DDA を添加した場合、浸透温度が高いほどキノン化合物の回収率が低下した。一方、AQ を添加した場合は、110 以下ではキノン化合物の回収率は低下せず、110 以上になってキノン化合物の回収率が低下した。DDA は水溶性であるのに対して、AQ は白液に不溶であり、110 以上になって木材チップから遊離した還元性の糖などによって AQ が還元された後、溶解してチップ内部に浸透するため、このような差が生じたと考えられる。また、Fig.7.1 からキノン化合物の回収率が 50%になる点は、DDA を添加した場合は約 120、AQ を添加した場合は 130 を超える温度が必要であることが示された。しかし、高温になるほど多糖類におけるピーリング反応や加水分解反応が促進されることが予想されるため、AQ を添加する場合は、DDA を添加する場合に比べて浸透時間を長くしたり、AA 添加率を多くしたりする必要があると考えられた。

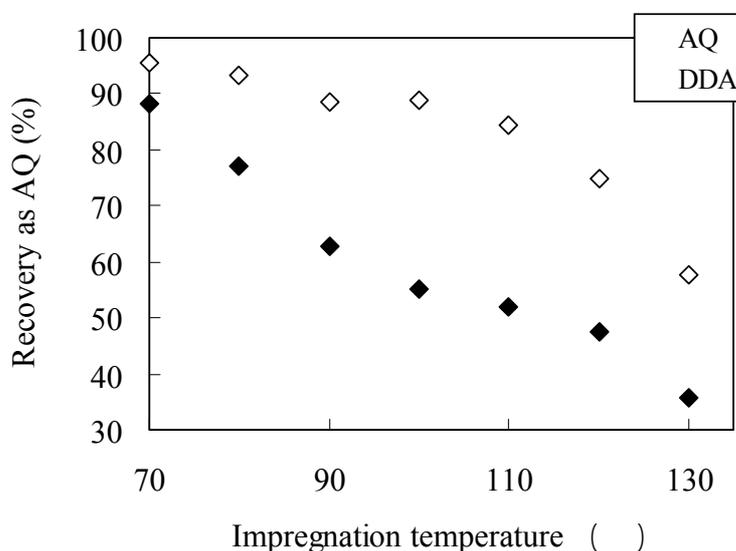


Fig.7.1 Effect of impregnation temperature on the recovery of quinone compounds

Note: Conditions of impregnation stage were as follows.

Time:10min., AA charge:5.0%, and liquor/wood ratio: 3.0L/kg.

### 3.1.2 時間

浸透処理時間の影響を調べた結果を Fig.7.2 に示す。DDA を添加して 100 で浸透処理を行った場合、浸透時間が長いほどキノン化合物の回収率は低下したが、キノン化合物の回収率を 50%にするためには、浸透時間を 20 分以上にする必要があることが示された。一方、AQ を添加した場合は 60 分間浸透処理を行っても、キノン化合物の回収率は約 70%にとどまっていた。

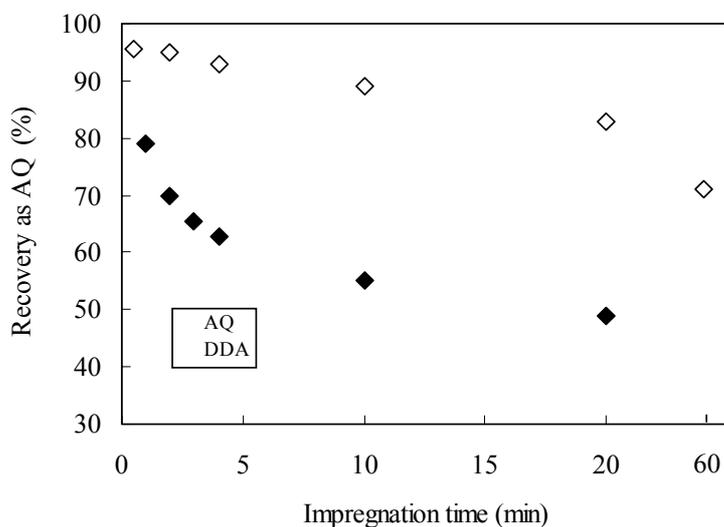


Fig.7.2 Effect of impregnation time on the recovery of quinone compounds

Note: Conditions of impregnation stage were as follows.

Temperature: 100 , AA charge:5.0%, and liquor/wood ratio: 3.0L/kg.

### 3.1.3 活性アルカリ(AA)添加率

浸透処理における AA 添加率の影響を Fig.7.3 に示す。100℃ で DDA を添加した場合, AA 添加率が高いほど多く浸透することが示された。100℃ で 10 分間の浸透処理においてキノン化合物の回収率を 50%にするためには, AA 添加率が 6.5%以上に  
する必要があることが示された。

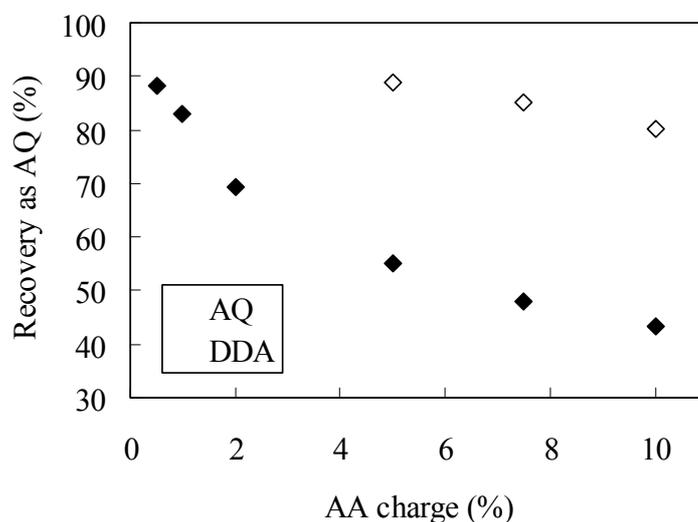


Fig.7.3 Effect of active alkali (AA) charge during impregnation on the recovery of quinone compounds

Note: Conditions of impregnation stage were as follows.

Temperature:100℃, time:10min., and liquor/wood ratio: 3.0L/kg.

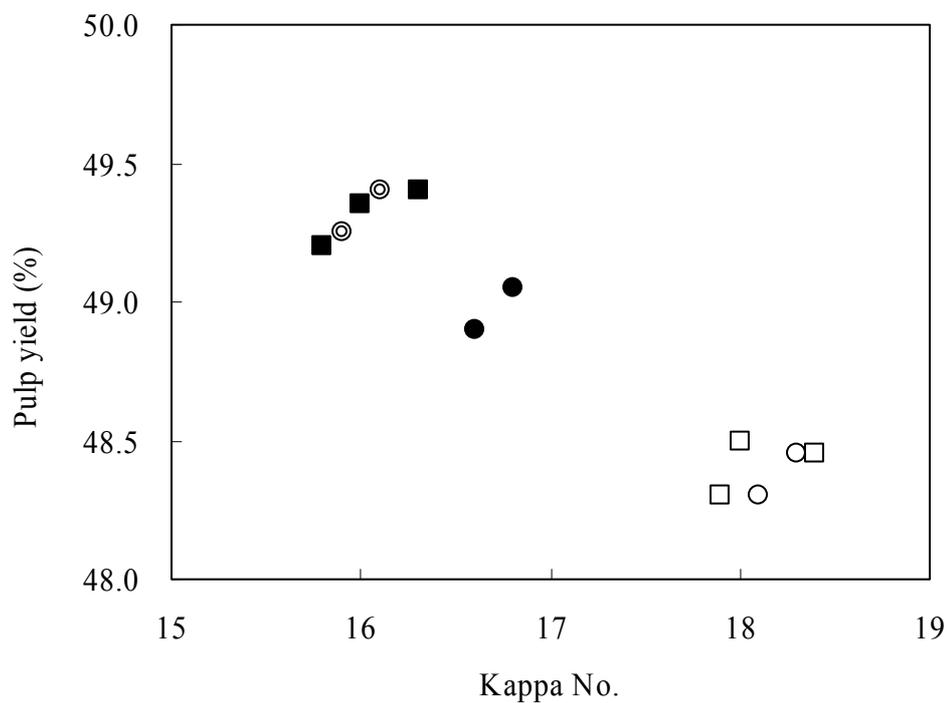
### 3.2 浸透処理の効果

以上の結果から、浸透処理の条件としてキノン化合物を DDA、浸透温度を 120℃、浸透時間を 10 分、AA 添加率を 7.0%、液比を 3.0L/kg を採択した。

この条件を用いて浸透処理を行い、引き続きクラフト蒸解を行って得たパルプ(i)のカッパー価とパルプ収率を測定した。また、DDA を添加せずに浸透処理を行い、クラフト蒸解を行って得たパルプ(ii)、DDA を添加せずに浸透処理を行った後、DDA を添加してクラフト蒸解を行って得たパルプ(iii)、浸透処理を行わずに DDA 添加クラフト蒸解を行って得たパルプ(iv)、浸透処理を行わずにクラフト蒸解を行って得たパルプ(v)のカッパー価とパルプ収率の測定も行った。

各パルプのカッパー価とパルプ収率をプロットした結果を Fig.7.4 に示す。DDA を添加しなかった条件において、浸透処理の有無による差((ii)と(v))はほとんど見られなかった。一方、DDA を添加した場合でも、浸透処理の有無による差((i)と(iv))は見られなかった。キノン浸透処理の効果が見られなかった理由として、浸透処理と蒸解の液比が同じであったため、チップ中のキノン化合物濃度もほとんど同じであったことが考えられる。したがって、浸透処理の効果を高めるためには、浸透処理液中のキノン化合物濃度を高める工夫が必要である。

また、浸透処理時に DDA を添加せず、その後の蒸解工程で DDA を添加した実験(iii)も行った。浸透処理時に DDA を添加した条件(i)を比較したところ、(iii)の方が明らかに効果は小さく、蒸解途中で添加したキノン化合物は添加効果が低いと言う第2編の蒸解実験結果を支持する結果を得た。



- Legend: ( ) Impregnation with DDA – kraft cooking (i)  
 ( ) Impregnation – kraft cooking (ii)  
 ( ) Impregnation – kraft-DDA cooking (iii)  
 ( ) kraft-DDA cooking (iv)  
 ( ) kraft cooking (v)

Fig.7.4 Relationship between kappa number and pulp yields given by kraft-DDA cooking

Note: Conditions of impregnation stage were as follows.

Temperature: 120 , time: 10min., AA charge: 7.0%, and liquor/wood ratio: 3.0L/kg.

### 3.3 液比による影響

浸透処理液中のキノン濃度を高める工夫として、液比を蒸解より低い条件で浸透処理を行ってみた。DDA を添加した浸透処理における液比の影響を、蒸解で得たパルプのカッパー価とパルプ収率で調べた。結果を Fig.7.5 に示す。浸透処理の液比が 1.5 ~ 2.2L/kg をピークにカッパー価が低くなり、パルプ収率が高くなる傾向が示された。この理由として、2.2L/kg 以下になるとキノン化合物を含む白液がすべてチップに吸収されていたので、チップ内で効果を現すキノン化合物の量が多くなったことが考えられる。一方、液比を 1.0L/kg まで小さくするとカッパー価が高く、パルプ収率が低くなった理由として、キノン化合物を含む浸透液が一部のチップにしか浸透せず、不均一な蒸解が行われたことが考えられる。

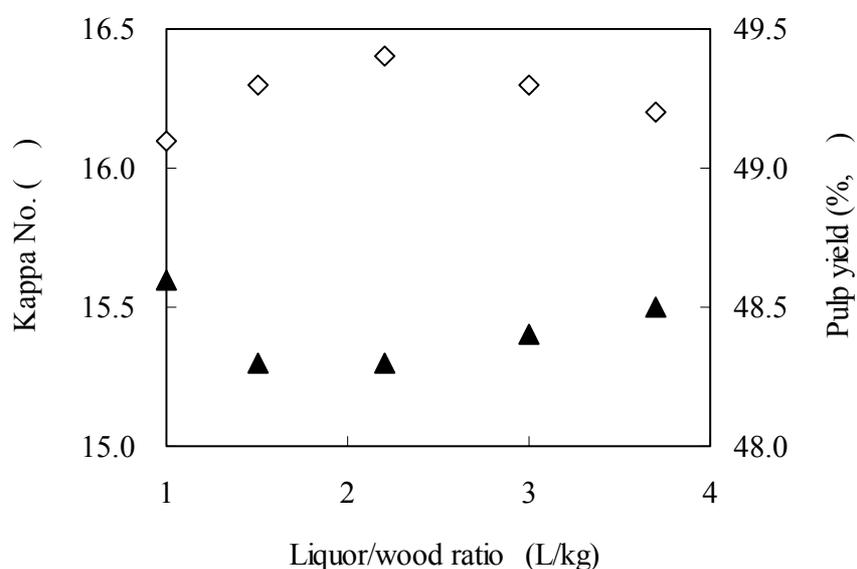


Fig.7.5 Effect of liquor/wood ratio during DDA impregnation on kappa number and pulp yield

Note: Conditions of impregnation stage were as follows.

Temperature:100 , time:10min., and AA charge: 5.0%.

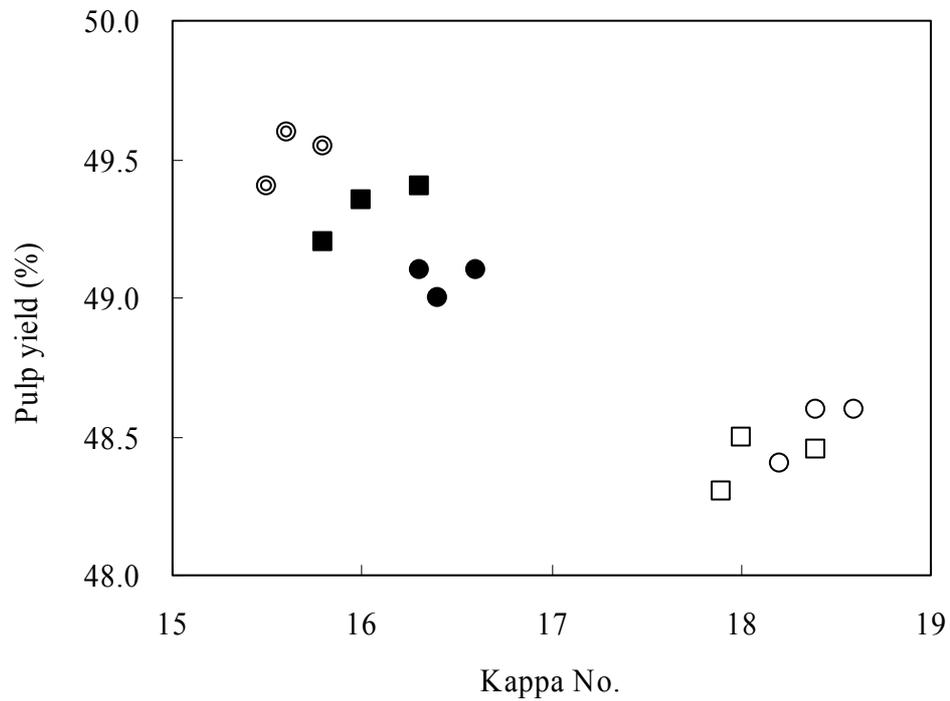
### 3.4 低液比浸透処理の効果

3.3 項で認められた低液比浸透処理の効果を確認するために、3.2 項と同様の浸透処理実験を行った。浸透処理の条件としてキノン化合物を DDA、浸透温度を 100℃、浸透時間を 3 分、AA 添加率を 2.0%、液比を 2.2L/kg を採択した。

この条件を用いて浸透処理を行い、引き続きクラフト蒸解を行って得たパルプ(i)のカッパー価とパルプ収率を測定した。また、DDA を添加せずに浸透処理を行い、クラフト蒸解を行って得たパルプ(ii)、DDA を添加せずに浸透処理を行った後、DDA を添加してクラフト蒸解を行って得たパルプ(iii)、浸透処理を行わずに DDA 添加クラフト蒸解を行って得たパルプ(iv)、浸透処理を行わずにクラフト蒸解を行って得たパルプ(v)のカッパー価とパルプ収率の測定も行った。

各パルプのカッパー価とパルプ収率をプロットした結果を Fig.7.6 に示す。DDA を添加しなかった条件において、浸透処理の有無による差((ii)と(v))はほとんど見られなかった。一方、DDA を添加した場合において、浸透処理の有無による差((i)と(iv))は現れており、浸透処理によってパルプ収率の向上およびカッパー価の低減が見られた。

以上より、蒸解開始時における、チップ内のキノン化合物濃度を高めることで効果が向上することを実証した。



- Legend: ( ) Impregnation with DDA – kraft cooking (i)  
 ( ) Impregnation – kraft cooking (ii)  
 ( ) Impregnation – kraft-DDA cooking (iii)  
 ( ) kraft-DDA cooking (iv)  
 ( ) kraft cooking (v)

Fig.7.6 Relationship between kappa number and pulp yields given by kraft-DDA cooking

Note: Conditions of impregnation stage were as follows.

Temperature: 120 , time: 10min., AA charge: 7.0%, and liquor/wood ratio: 2.2L/kg.

### 3.5 今後の課題

本編の実験によってキノン化合物の浸透処理の有効性を示すことができたが、今回得られた低液比の浸透条件を現実のクラフト蒸解に適用させるには、いずれの蒸解設備でも操業不可能な液比で処理を行う必要がある。このような処理法の例として、キノン化合物あるいは高濃度のキノン化合物を含有する液をチップに散布する方法や、高濃度のキノン化合物を含有する液に浸漬する方法が挙げられる。もちろん、本編で用いた DDA よりも第6編で扱った SEAQ を使用した方が、高い効果を得ることが期待できる。

#### 第4章 結論

キノン化合物をチップ内により多く浸透させ、キノン化合物による効果をさらに向上させるために、蒸解を行う前にキノン化合物の浸透処理を行った。まず、蒸解と同じ液比を用いる浸透条件 と、蒸解よりも低い液比を用いる浸透条件 のそれぞれについて、浸透処理の最適な条件(キノン化合物の種類、浸透温度、浸透時間、活性アルカリ添加率)をラボ実験により検討した。パルプ収率の向上効果を比較したところ、総じて、 の条件では浸透処理による効果はあまり見られなかったが、 の条件では浸透処理を行うことによって、カップー価の低減およびパルプ収率の向上が認められた。

## 引用文献

- 1) 野村芳禾, 中村正人: 紙パ技協誌 32(12), 713-721 (1978)
- 2) Norden, S. and Teder, A.: Tappi Journal 62(7), 49-51 (1979)
- 3) Holton, H.H.: Pulp Paper Canada 78(10) T218-T223 (1977)
- 4) Stromberg, C.V. and Phillips, J.R.: 特開 2008-223217

## 第8編 本研究の総括

クラフトパルプ工場においてパルプを効率的に製造することは大変重要であり、このような技術としてキノン化合物の蒸解助剤としての添加や、修正クラフト蒸解が知られている。本研究では、修正クラフト蒸解と言う進化の過程にあるクラフト蒸解を前提として、蒸解助剤としてのキノン化合物の可能性を明らかにし、適切なキノン添加修正クラフト蒸解法を見いだすことを第一の目的とした。さらに、蒸解の進展に沿ってキノン化合物の存在形態と作用を明らかにすることを通じて、キノン化合物の効果発現機構として提案されてきた触媒的な酸化還元サイクルを実証的に再検討することを第二の目的とした。

第2編では、修正クラフト蒸解における、キノン化合物の添加効果を検討した。まず、修正クラフト蒸解に対応した研究用木材蒸解装置を開発し、修正クラフト蒸解を模した蒸解を広葉樹について行ったところ、従来法によるクラフト蒸解よりもカップー価が低減し、修正クラフト蒸解の効果を再現することができた。クラフトパルプの、次に、修正クラフト蒸解において、パルプ収率を効果的に向上させるためのキノン化合物添加方法を検討した。キノン化合物として DDA を用いた結果、DDA を蒸解開始時に一括して添加する場合の方が、分割添加する場合よりもパルプ収率が高いことが確認された。さらに、修正クラフト蒸解の特徴の一つである白液の分割添加において、活性アルカリの分割比がキノン化合物の効果にどう影響するかを検討した。その結果、現在の修正クラフト蒸解で行われている白液の分割比率の範囲(第1の白液分割比率が 30~70%)では、DDA によるパルプ収率向上効果は、白液を一括して添加した場合と同等かそれ以上であった。最後に、修正クラフト蒸解の特徴の一つである蒸解初期における黒液の一部抽出において、抽出された黒液に含まれるキノン化合物を定量し、その後の蒸解への影響について検討した。蒸解釜内部の全液量に対して約 27%の黒液を抽出したが、これに伴うキノン化合物の抽出率は最初に添加した量の 5~8%程度であったため、黒液の抽出に伴う蒸解釜内のキノン化合物量の減少は小さい可能性が示された。

第3編ではキノン添加クラフト蒸解を行い、蒸解過程におけるキノン化合物の作用動態の検討を行った。3種類のキノン化合物を用いてクラフト蒸解を行い、キノン化合物のチップ内外への分布および蒸解の進展に伴う変化を比較した。その結果、蒸解初期に

において、蒸解の進展に伴ってキノン化合物の大幅な減少が見られたが、蒸解チップを洗浄した後クロロホルム抽出して得たキノン化合物はほとんど減少しなかった。キノン化合物として水溶性のものと非水溶性のものを用いたところ、いずれも全回収率はほとんど同じように推移していったが、水溶性のキノン化合物である AHQ および DDA は非水溶性のキノン化合物である AQ と比べて、このクロロホルム抽出して得たキノン化合物量が相対的に高かった。この結果から、キノン化合物は水溶性の形で添加した方が添加効果は現れやすいことが示唆され、このことは実際に脱リグニンならびにパルプ収率が向上したことによって確認された。次に、修正クラフト蒸解を想定して、蒸解途中で添加した場合のキノン化合物の分布や、蒸解途中で追加した白液がキノン化合物の分布に与える影響を検討した。その結果、蒸解途中で添加したキノン化合物は、蒸解開始時に添加した時に比べてチップ内部に浸透する割合が少なかった。この結果は蒸解途中で添加したキノン化合物は添加効果が低いと言う第2編の蒸解実験結果を説明する。

第4編では、蒸解の進展に伴うキノン化合物の分布の変化を、酸化型(キノン)および還元型(ヒドロキノン)に分けて調べることを試みた。その結果、蒸解初期には還元型のキノン化合物が多く検出された。その後、蒸解の進展に伴い、酸化型のキノン化合物が多く検出されるようになった。蒸解途中でキノン化合物を添加した場合、チップ内部と外部の黒液から得たキノン化合物は、いずれも酸化型として多く検出された。以上の結果から、蒸解の全過程にわたってキノン化合物の酸化還元サイクルが効率的に機能していない可能性が示された。

そこで、第5編ではキノン化合物の酸化還元サイクルの機能を向上させることを目的として、蒸解中期以降に多く存在する酸化型キノン化合物を還元するための還元剤(デンプンまたは木材チップから溶解したヘミセルロース成分)を用いる実験を行った。まず、リグニンモデル化合物を用いてキノン添加クラフト蒸解を行い、還元剤(デンプン)の添加によってモデル化合物の $\beta$ -O-4結合が促進されていることが認められた。次に、ユーカリ材を用いてキノン添加修正クラフト蒸解を行い、還元剤添加による脱リグニンの効果を検討した。その結果、蒸解の途中で溶解ヘミセルロース成分を添加してもわずかな添加効果しか見られなかった。一方、デンプンの添加効果は観測されなかった。

今回の実験では、DDA の添加の有無による差はほとんど見られなかった。逆に言う

と、蒸解初期でヘミセルロースの一部を含む蒸解液を抽出しても、DDA(キノン化合物)の効果は変わらないことが示された。

第6編では、キノン化合物が持つ酸化還元サイクルの機能を向上させる研究の続編として、蒸解初期における多糖類の還元性末端の酸化安定化に関する検討を行った。まず、あらかじめ還元性末端を安定化(還元安定化)したセルロースを用いてモデル蒸解を行い、セルロース回収率への効果を検討した。その結果、水素化ホウ素ナトリウムで還元性末端を安定化したセルロースを用いて蒸解を行った場合は、セルロース回収率が約17%向上したのに対して、キノン化合物を添加した場合のセルロース回収率は約2.5~4.5%の向上であった。多糖類にもともと存在している還元性末端を安定化させることが、パルプ収率の向上に大きく寄与することが示された。次に、多糖類の酸化安定化と脱リグニンの促進の両方に有効と思われる酸化還元電位を有し、かつ水溶性で酸化型のキノン化合物(SEAQ)を合成した。SEAQ添加クラフト蒸解を行ったところ、現在パルプ工場で多く用いられているDDAよりも、モル当たりの効果としてはパルプ収率の向上が大きかった。

第7編では、これまで得られた知見を基に、クラフト蒸解におけるキノン化合物の効果を高めるため、蒸解を行う前にキノン化合物の浸透処理を行った。まず、蒸解と同じ液比を用いる浸透条件と蒸解よりも低い液比を用いる浸透条件のそれぞれについて、浸透処理の最適な条件(キノン化合物の種類、浸透温度、浸透時間、活性アルカリ添加率)をラボ実験により検討した。パルプ収率の向上効果を比較したところ、総じて、の条件では浸透処理による効果はあまり見られなかったが、の条件では浸透処理を行うことによって、銅価の低減およびパルプ収率の向上が認められた。

以上、本研究では蒸解の進展に沿ったキノン化合物の存在形態を明らかにし、キノン化合物の触媒的な酸化還元サイクルを活性化するための検討を行うことにより、修正クラフト蒸解を前提とした蒸解助剤としてのキノン化合物の可能性、そして適切な蒸解法を見いだすことができた。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、多大なるご指導とご助言を頂きました東京大学大学院農学生命科学研究科の松本雄二教授に心から御礼申し上げます。

筑波大学大学院生命環境科学研究科の大井洋准教授には、研究の全般にわたって適切なご指導を頂きました。心から御礼申し上げます。

東京大学大学院農学生命科学研究科の横山朝哉講師には、研究に関する貴重なアドバイスや論文作成に際し多くのご指導を頂きました。心から御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、川崎化成工業株式会社の堺和昭元理事をはじめ技術研究所パルプ研究室の皆様が行ってきた、アントラキノン蒸解に関する多くの研究データを参考にさせて頂きました。また、技術研究所の菅沼弘之所長、住野寿彦主任研究員、本田浩幸主任研究員、横山修司研究員、町田滋美研究員には、本研究を行うために様々なご協力やアドバイスを頂きました。皆様に心より御礼申し上げます。

東京大学大学院農学生命科学研究科の木材化学研究室の皆様には、研究に関するアドバイスを頂いたこと、充実した学生生活を共に送らせて頂いたことに深く感謝いたします。

最後に、東京大学大学院農学生命科学研究科木材化学研究室へ社会人入学の機会を与えてくださった、川崎化成工業株式会社に心より御礼申し上げます。

2009年2月吉日 記

## 本研究に関連した発表論文

1. 田中潤治, 大井洋: 研究用木材蒸解装置を用いたアントラキノン添加修正クラフト蒸解工程の最適条件の検討, 木材学会誌, 53(4), 194-200 (2007)
2. 田中潤治, 大井洋, 横山朝哉, 松本雄二: キノン添加修正クラフト蒸解におけるキノン化合物の作用動態 - クラフト蒸解におけるキノン化合物の分布 -, 紙パ技協誌, 印刷中
3. 田中潤治, 大井洋, 横山朝哉, 松本雄二: キノン添加修正クラフト蒸解におけるキノン化合物の作用動態 - クラフト蒸解におけるキノン化合物の酸化型と還元型の分布 -, 投稿準備中
4. 田中潤治, 本田浩幸, 菅沼弘之, 大井洋, 横山朝哉, 松本雄二: キノン添加修正クラフト蒸解におけるキノン化合物の作用動態 - キノン化合物の酸化還元サイクルの機能を向上させるための研究 -, 投稿準備中

以上

## 本研究に関連した特許および学会等の発表

### 第1編 序論

(総説)

田中潤治：アントラキノン蒸解の現況と課題，紙パルプ技術タイムス，11 1-6 (2008)

### 第2編 研究用木材蒸解装置の開発および修正クラフト蒸解におけるキノン化合物添加法の検討

(特許)

蒸解装置 特開 2004 - 332158

リグノセルロース材料の蒸解方法 特開 2006 - 104631

(学会発表)

田中潤治：分割添加型ラボ蒸解装置を用いたキノン蒸解法の検討，第49回リグニン討論会講演要旨集，つくば，2004，p.131-132 (ポスター発表)

田中潤治，大井洋：連続蒸解最適化のための研究用蒸解装置の開発，第73回紙パルプ研究発表会講演要旨集，東京，2006，p.28-35 (口頭発表)

Tanaka,J., Ohi,H., Yokoyama,T., and Matsumoto,Y.: Development of laboratory wood-cooking equipments for optimization of modified continuous cooking using anthraquinone compound, Proceedings of 14th ISWFPC, Durban, South Africa, 2007, No.222. (Poster presentation)

### 第3編 クラフト蒸解におけるキノン化合物の分布

(学会発表)

田中潤治，大井洋，横山朝哉，松本雄二：修正クラフト - キノン蒸解におけるアントラキノン化合物の浸透条件の最適化，第75回紙パルプ研究発表会講演要旨集，東京，2008，p.26-29 (口頭発表)

Tanaka,J., Ohi,H., Yokoyama,T., and Matsumoto,Y.: Fate of anthraquinone compounds in modified kraft-anthraquinone cooking, Proceedings of International Conference on

Pulping, Papermaking and Biotechnology 2008, Nanjing, China, 2008, Volume I,  
p.314-318 (Oral presentation)

第4編 クラフト蒸解におけるキノン化合物の酸化型と還元型の分布

(学会発表)

田中潤治, 横山朝哉, 松本雄二: 修正クラフト - キノン蒸解の進行に伴うアントラキノンの分布, 第 58 回日本木材学会大会研究発表要旨集, つくば, 2008, p54 (口頭発表)

第7編 キノン添加クラフト蒸解におけるキノン化合物の浸透処理の効果

(特許)

リグノセルロース材料の蒸解方法 2008年8月 出願済

(学会発表)

田中潤治, 大井洋, 横山朝哉, 松本雄二: クラフトーキノ蒸解におけるキノン化合物の浸透条件の効果の検討, 第 53 回リグニン討論会講演要旨集, 東京, 2008, p.46-49 (口頭発表)

以上