

学 位 論 文 題 名

Alkali-Oxygen Pulping of Rice Straw

（稲わらの酸素酸化法によるパルプ化）

学位論文内容の要旨

近年紙パルプの生産は急激に増加する一方、生産する方法としては従来からのイオウを含むクラフトパルプ化法及び塩素を含むパルプの漂白法がほとんどを占めているが、この生産プロセスから排出した廃水及び廃棄物質は自然環境に対して大きな負担をかけている。これを抑制するために、紙パルプ産業は生産プロセスからの廃棄物質の処理を強化する一方、非イオウ、非塩素の新しいパルプ化及び漂白方法の開発が求められている。例えば、我々の開発した木材パルプのアルカリ酸素酸化漂白法は漂白プロセスの一段として塩素漂白剤を大きくカットすることができる。今まで世界中約90ヶ所の工場はこの技術を利用している。しかし、現状では完全無イオウ、無塩素の段階に到達するには沢山の課題が残っている。

一方、紙パルプ原料の9割以上は木材であるが、森林保護の観点からこの現状の再検討を迫られている。特に東南アジアや中国のような木材原料不十分の国に対しては、他の資源、例えば、農産廃棄物質稲藁やバガス等の利用は最も重要なことであるものと思われる。以前我々の研究により非木材原料を直接にアルカリ酸素酸化パルプ化して、非常に良い性質のパルプが得られた。この予備的結果を基礎にして、本研究では稲藁のアルカリ酸素酸化パルプ化及びその最適化の検討を行った。

最初に酸素の供給を左右する要因の一つ、パルプ濃度によるパルプ化への影響を知るために、中濃度（15％）法と高濃度（33％）法との比較検討をした。高濃度パルプ化法に比べると、中濃度法の方では、白色度3－10ポイントの低いパルプが得られたが、かわりにその強度いわゆる裂断長及び破裂度はそれぞれ1－3 kmおよび1－2 ユニット高く、その引き裂きもほぼ同等の結果となった。

対稲藁アルカリ量を一定にしているので中濃度方ではアルカリ溶液濃度が低下する。この濃度低下は脱リグニンは不利になるが、同時にセルロースの酸化分解も低下する。また中濃度法では、酸素に直接接触するその繊維の表面積は遙かに高濃度法の場合より小さい。結局酸素による攻撃

は前者に対しては弱くて稲藁リグニンへの酸化分解効果が悪くなるため、そのパルプの白色度が幾分下がるのが予想できる。中濃度法からのパルプの強い強度に関しては同じ理由で弱い酸化分解を受けたセルロースは保護された形として紙力の向上に大きく寄与した。このことは高濃度法のパルプの方が低い重合度を持つことから確認できた。また、中濃度法によるパルプの品質は酸化条件の変動にあまり影響されないのに対して、高濃度法によるものは酸化条件による変動が大きいことが分かった。中濃度法によるパルプは多少の白色度の低下があったが、酸化時間を適当に延長すれば、高濃度法によるものと同じような高い白色度が得られた。ゆえに稲藁のフルカリ酸素酸化の中濃度法は実用化に利用すべきものである。

アルカリ酸素酸化パルプ化におけるアルカリ前処理段と酸素酸化段の役割分担の意義を明らかにした。アルカリ前処理では分解性の高いリグニンの除去と残りリグニンの活性に重点がおかれる。分解性の低いリグニンの分解は酸素酸化の段階で行われるべきである。強い前処理を行い脱リグニン度をあげても酸化段での紙力低下が大きく良いパルプが得られない。また高収率のパルプを得るにも困難である。

禾本科植物が容易に酸素酸化パルプ化されるのに対して、木材の酸素酸化パルプ化はかなり難しい。この相違は一般には構造の粗密と考えられているが、磨砕木粉でも脱リグニンしにくいことから主たる原因は両者のリグニンの特性の差によると考えた。両者のリグニンに関してはアルカリ酸素酸化反応の比較は全くないので、これをはっきりさせるために、また稲藁リグニンのアルカリ酸素酸化パルプ化の反応挙動を深く認識するために、藁及び木材リグニンの酸素酸化比較研究を行った。

稲藁リグニン、広葉樹を代表するブナリグニン及び針葉樹を代表するエゾ松リグニンを二つの大きく異なる条件下で酸素酸化反応を行った。一つは高濃度（約20%）での非攪拌反応であり、もう一つは低濃度（約2%）での攪拌反応である。前者に対しては基質リグニンへの酸素供給を相当抑制する反応と思われ、後者に対しては十分な酸素供給があると考えられる。

非攪拌酸化反応では、酸素の供給が不足している上に酸化分解した主成物の拡散が遅れるため、いずれのリグニンの酸化分解もかなり抑制され、かわりに縮合反応が顕著に起きていた。どのリグニンも共にオリジナルより分子量の高いものを生成した。しかし木材リグニンの高分子縮合物は量も多く相当な難溶解性を示すのに対して、稲藁リグニンの高分子縮合物は量的に少なくまたアルカリ性の溶液に溶解することを明らかにした。リグニン生成物の各分画収率から見ても稲藁リグニンの方は低分子区分において他より圧倒的に多かった。本来藁のリグニンの分子量は木材リグニンのそれより幾分低いものであるが、これ低分子区分は原料より遙かに分子量が低く、分

解性の高さにその原因があると思われる。また稲藁リグニンが縮合してもアルカリ可溶なのは極性基が生成し安い特性を持つためアルカリ酸素酸化パルプ化の成功の大きな要因となるであろう。

非攪拌酸化と高濃度の両者が縮合反応を容易にすると考えられるが、木材について考えると、硬質の構造が酸素による浸透を困難にし、またアルカリ浸漬段でのリグニンの除去率を考慮するとその繊維細胞壁に存在するリグニンの濃度は酸化段では藁のものの約5-10倍である。木材リグニンの縮合しやすい特性に加え、更にこれらの条件が縮合を促進していることが木材が直接酸素酸化パルプ化し難いことの原因である。

低濃度でリグニンをアルカリに溶解し攪拌酸化する場合は、リグニンに十分な酸素供給され、しかも、分解生成物の拡散しやすい環境となるので、三種類のリグニン共、ほぼ縮合反応がなく、著しい酸化分解が起こった。この反応は均一系で、酸素による攻撃は三者のリグニンに対して均等となり、これらの反応性の差も識別しにくくなった。このような環境では酸素からの攻撃はリグニン高分子ブロックの外部からの分解だけではなく、その内部まで結合を分断できることが考えられる。ゆえに最も有効なリグニンの酸素酸化反応は最も有効な酸素供給に依頼する。

三者のリグニンの反応は大きく分けると二つあり、一つは縮合反応であり、もう一つは酸化分解反応である。¹³CNMR 分析の結果から、縮合反応では、リグニン構造ユニット間でC₅-C_{5'}, C_β-C_{5'}, C_α-C_{β'}, 及びC_β-C_{β'}などの結合が生じることが明らかである。酸化分解反応ではC_βおよびC_αのエーテル結合の切断が明確である。その他、酸化分解の最も顕著な反応は、特に攪拌酸化において、酸素による攻撃で分子鎖を著しく分断され、大量なカルボニル構造特にカルボキシル基が生成することが特長である。

稲藁リグニン、ブナリグニン及びエゾ松リグニンではリグニンの三種の基本構造の存在比が大きく異なっている。これらの構造ユニットも酸素酸化反応に対して異なる反応性を示した。稲藁に多いp-ヒドロキシフェニル構造は酸化分解しやすい。エゾ松に多いグアヤシル構造は縮合反応に対しては高い活性を示し、酸化分解反応に対して活性であるが前者より多少安定である。ブナに多いシリングル構造は縮合反応では最も縮合しやすく、分解反応に対しては分解はされるものの、最も安定な構造ユニットであることが分かった。

稲藁の酸素酸化パルプ化及びリグニンの非攪拌酸化は異なる基質であっても、酸化の雰囲気似ている。但し、前者の方が酸化の効率が後者より遙かにうわまわっている。炭水化物への分解は相当弱いものと思われる。攪拌酸化ではリグニンが強く分解されるだけではなく、共存している炭水化物も著しく分解された。酸素酸化によるパルプ化は徹底的なリグニン分解だけを目的と

するのではなく、炭水化物の分解を最小限に止める選択性の高い脱リグニンでなければならない。十分な酸素供給はこの選択性を下げパルプの収率及び強度の損失に導く。ゆえに酸素の供給を不足気味に適当に抑制することが望ましい。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 林 治 助

副 査 教 授 米 田 徳 彦

副 査 教 授 高 井 光 男

パルプ・紙の製造において、イオウ化合物、塩素化合物を使用しない無公害型の製造法がますます要望されており、一方森林保護の立場から非木材原料の積極的利用が望まれている。本論文は稲わらのアルカリ-酸素によるパルプ化とその最適条件、廃液の循環使用について研究し、またこの反応における稲わらリグニンと木材リグニンの挙動の相違について研究した結果をまとめたものであり、その主要な成果は次のとおりである。

- (1) まず著者は稲わらのアルカリ-酸素パルプ化における最適条件の検討を行いパルプ濃度は15%位の中濃度が紙力上望ましく、高濃度法に比べ白度度は3-9ポイント低下するが、酸化時間を長くすることでカバーし得ることを示した。また中濃度法によるパルプの品質は酸化条件の変動にあまり影響されない利点を持つことを明らかにした。
- (2) アルカリ-酸素酸化パルプ化におけるアルカリ前処理段と酸素酸化段の役割分担の意義を明らかにし、前段ではシリカと易溶解性リグニンの除去に徹し、難溶解性リグニンの分解除去は後段にまかせるべきである事を示した。強いアルカリ前処理は脱リグニン度をあげても、酸化段での紙力低下が大きくなる。それぞれの分担に焦点を絞った条件を設定すべきで、そのために前段のアルカリ量を押さえ、後段のために必要なアルカリ量の不足は追加により供給することが、品質、コストの両面で有利であることを明らかにした。
- (3) 稲わらのパルプ化において廃液中のシリカの処理が実用上最も大きな問題である。廃液を循環利用することにより廃液中の可燃有機物濃度を高め、濃縮、燃焼による廃液処理と薬品回収のためのエネルギーを軽減すると同時に、廃液中のシリカの飽和沈澱除去と、パルプへの吸着により、特別の除去処理を行うことなく完全に除去することに成功した。各段の前に

アルカリを追加することで、薬品の原単位をあげることも、パルプ品質を低下させることもなく、かつパルプ収率を約5%向上させ、しかも廃液循環により用水量も処理すべき廃液量も1/5以下に減少させた。

(4) この方法によるパルプ化が木材では困難で、か本科植物で成功する理由を明らかにするため、これらのリグニンを抽出、単離しアルカリ水溶液に溶解して、酸素加圧下、無攪拌と攪拌の二つの方法で酸化し反応挙動を比較した。工業化の条件に近い、酸素供給不足（セルロースの分解を防ぐため）となる無攪拌条件では、木材、特にシリングルユニットから主として構成される広葉樹リグニン（ブナ）において、酸化分解の一方、激しく縮合を起しアルカリ不溶解物を生じた。稲わらリグニンは低分子に分解され易く、少量の縮合も起こすがアルカリ不溶にはならない。このリグニン特性が稲わらのパルプ化を可能にしていることを明らかにした。

(5) 同上における攪拌下の酸化では、いずれも縮合が起こらず、激しく分解して、低分子化した。三者の分解性に大差はなかったが、稲わらリグニンがやや分解性が高く、ブナリグニンが酸化分解に安定であった。

(6) 高分子ブロックのランダムな切断による低分子化と、この低分子化物のさらなる切断および高分子ブロックの表面末端のある構造単位毎の切断により、非常に分子量の揃った2~3種の物質が生成した。これはリグニン構造化学における興味ある発見である。

(7) 反応生成物を ^{13}C NMR 分析により研究し、縮合は芳香核間の $\text{C}_5-\text{C}_5'$ 、核側鎖間の $\text{C}\beta-\text{C}_5$ 、で主として起こるが、側鎖間の $\text{C}_\alpha-\text{C}\beta'$ 、 $\text{C}\beta-\text{C}\beta$ でも起こること、また酸化切断は $\text{C}\beta$ と C_α のエーテル結合で主として起こることを明らかにした。また攪拌酸化においては、著しい低分子化合物への分解と、カルボニル構造特にカルボキシル基の生成がみられた。

(8) 各種リグニンに結合しているヘミセルロースの特性を明らかにした。

これを要するに、著者は、稲わらの酸素酸化パルプ化の条件を明らかにし工業的に非常に有望な方法と開発するとともに、稲わらリグニンおよび木材リグニンのこの反応に対する挙動を明らかにして、リグニン化学の進歩に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。