

亜硫酸パルプ廃液よりリグニンの 沈殿採取に関する研究（第1報）

水素圧下の加熱処理

榑 原 彰⁽¹⁾
高 橋 敏⁽²⁾

I 緒 言

亜硫酸パルプ廃液中のリグニンを利用する場合、第1に問題となる点は希薄な状態で溶解しているリグニンスルホン酸をいかに分離採取するかということである。簡単な分離法はその利用開発に著しく寄与するであろう。従来工業的方法としてハワード法、濃縮法がある。われわれの直接の目的は廃液から水素化分解用原料リグニンを採取することにあるが、この場合次の条件を必要とする。(1) 製造費が低廉であること、(2) 灰分含量はできるだけ少ないこと、(3) 分離したリグニンは著しい変質をうけず、純度がよいことの3点である。ハワード法では多量の Ca を含むために水素化分解用原料としては不適當であり、濃縮法ではリグニン以外の随伴物質がきわめて多いという欠点を有する。

この報告においては水素圧下に廃液を加熱することにより、簡単にリグニン分を沈殿しうることを示した。この方法によってえた沈殿物は灰分が少なく、糖類のごとき不純物を含まないと思われ、経済的にも前述2方法より有利と考えられる。水素圧下に行なったのはスルホン基を脱離し、軽度の水素化によってできるだけ重縮合のごとき変質をさけようとする意図にもとづく。実験計画法による要因の検討では沈殿物収量に対する水素圧の影響はない模様であるが、質的には効果があるものと考えている。この相違については後報で取り扱いたい。なお廃液の加熱のみによる沈殿については二、三の特許¹⁾、報告²⁾がすでになされている。

II 実験方法

II-1. 装置および実験方法

装置は内容 500 cc の電磁かく拌式オートクレーブを用い、廃液 270~280 cc に触媒を加え、あるいは無触媒のまま所定水素圧下にそれぞれの加熱温度で所定時間反応する。反応温度到達までの時間は約20分である。

II-2. 試 料

試料としては (A) : 東洋紡犬山工場より供与を受けたアカマツ材を主体とした濃縮亜硫酸パルプ廃液および、(B) : 東北パルプ秋田工場供与のブナ材を主体とした原廃液の2種を使用した。試料 (A) は70 g を 200 cc の水に希釈、試料 (B) はそのまま 280 cc を用いて実験を行なった。

各試料の分析値は Table 1 のとおりである。

(1) 元林産化学部林産製造科木材成分利用研究室長（現北海道大学農学部教授）・工学博士

(2) 林産化学部林産製造科木材成分利用研究室員

Table 1. 亜硫酸パルプ廃液試料分析値.

試料	(A) 東洋紡犬山工場 (濃縮液)	(B) 東北パルプ 秋田工場
材種	アカマツを主体としたN材	ブナを主体としたL材
全固形分	49.4%	19.61%
リグニンスルホン酸	26.9%	6.53%
還元性物質	6.4%	6.52%
灰分(硫酸塩)	7.4%	2.32%
CaO	3.9%	0.91%
全硫黄	—	1.53%
pH	4.3	2.65

II-3. 沈殿物の処理

反応後、沈殿物を取り出し、十分水洗して水溶性物質をとりのぞき、乾燥して秤量する。一部を取り硫黄分、メトキシル、灰分を測定した。

III 実験結果および考察

III-1. 水酸化鉄を触媒とした場合の3×

3 ラテン方格実験計画法による各要因の検討

軽度水素化するため水酸化鉄を触媒とした場合、温度、時間、水素初圧の影響をしらべるため、反復3×3型ラテン方格法を用いて実験した。使用した試料は(A)であり、

70gを200ccの水に希釈した。pHは4.3である。要因および水準は次のようにとった。

- | | | | | | | | |
|----------------|-------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|-----------------------|
| A. | 反応温度 | B. | 反応時間 | C. | 触媒量 | D. | 水素初圧 |
| A ₁ | 180°C | B ₁ | 30 min | C ₁ | 0.08 g | D ₁ | 10 kg/cm ² |
| A ₂ | 200°C | B ₂ | 60 min | C ₂ | 0.24 g | D ₂ | 20 kg/cm ² |
| A ₃ | 220°C | B ₃ | 90 min | C ₃ | 0.40 g | | |

D₁, D₂を反復の要因にとり、直交するラテン方格を組んで順序をランダムに実験した結果はTable 2-

Table 2-(1). 試料(A)の加熱処理結果
Result of heat treatment of sample (A).

Ex. No.	Temp. (°C)	Time (min)	H ₂ init. (kg/cm ²)	Catalyst (g)	Precipit. (g)	Precipit. (ash free) (g)	OCH ₃ (%)	S (%)	Ash (%)
11	220	30	10	0.40	18.82	16.7	11.84	4.72	11.27
12	180	90	10	0.40	0.84	0	—	—	—
13	200	90	10	0.24	16.18	14.6	10.03	4.70	10.02
14	180	30	10	0.24	0.87	0	—	—	—
15	220	90	10	0.08	19.76	16.8	9.64	3.56	15.06
16	200	30	10	0.08	0.34	0	—	—	—
17	180	60	10	0.08	0.60	0	—	—	—
18	220	60	10	0.24	18.62	16.7	9.41	4.01	9.72
19	200	60	10	0.40	7.71	6.9	9.98	4.89	10.23
21	180	60	20	0.40	0.65	0	—	—	—
22	180	90	20	0.24	1.05	0	—	—	—
23	200	90	20	0.08	16.22	13.9	10.04	4.72	14.38
24	200	60	20	0.24	5.43	4.8	10.26	4.05	11.55
25	180	30	20	0.08	1.37	0	—	—	—
26	220	60	20	0.08	19.79	16.8	10.05	3.73	14.91
27	220	90	20	0.40	18.60	16.0	10.04	3.14	14.25
28	200	30	20	0.40	0.84	0	—	—	—
29	220	30	20	0.24	18.62	15.8	10.27	3.65	15.15

Table 2-(2). ガス分析結果
Result of gas analysis.

Ex. No.	CO ₂ * (%)	CnH _{2n} (%)	O ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	H ₂ (%)
11	13.71	0.10	2.35	0	1.48	83.33
12	5.53	0.47	1.67	0	1.50	82.50
13	—	—	—	—	—	—
14	3.65	0.45	1.60	0	3.15	86.52
15	—	—	—	—	—	—
16	6.40	0.23	2.17	0	1.36	90.67
17	4.71	0.49	1.50	0	2.80	89.70
18	10.31	0.97	3.21	0	1.27	82.50
19	6.85	0.12	0.82	0	1.22	90.90

* SO₂ および H₂S を含む。

(1),-(2) のとおりである。

灰分を除いた沈殿物の量は pH 4.3 の場合、反応温度 180°C のとき、200°C、30 分のとき皆無であり、沈殿物をうるためには少なくとも 200°C、60 分以上の条件を必要とする。

無灰の沈殿物について方格にあてはめると次のごとくなる。

D ₁	A ₁	A ₂	A ₃	D ₂	A ₁	A ₂	A ₃
B ₁	C ₂ 0	C ₁ 0	C ₃ 16.7	B ₁	C ₁ 0	C ₃ 0	C ₂ 15.8
B ₂	C ₁ 0	C ₃ 6.9	C ₂ 16.7	B ₂	C ₃ 0	C ₂ 4.8	C ₁ 16.8
B ₃	C ₃ 0	C ₂ 14.6	C ₁ 16.8	B ₃	C ₂ 0	C ₁ 13.9	C ₃ 16.0

データから 7.7 (a) をひいて 10 (b) 倍し、補助表をつくる。

D ₁	A ₁	A ₂	A ₃	Y _{j,1}	D ₂	A ₁	A ₂	A ₃	Y _{j,2}
B ₁	-77	-77	90	-64	B ₁	-77	-77	81	-73
B ₂	-77	-8	90	5	B ₂	-77	-29	91	-15
B ₃	-77	69	91	83	B ₃	-77	62	83	68
Y _{i,1}	-231	-16	271	24	Y _{i,2}	-231	-44	255	-20

この表によって修正項、各変動を求めて次のごとき分散分析表をうる。

ラテン方格法による分散分析表 Analysis of variance.

Source of estimate	S	φ	V	V'	F ₀
A	82286	2	41143	} V _E ' = 817, φ _E ' = 8	50.4**
B	6944	2	3472		4.2
C	1295	2	648		0.8
D	108	1	108		0.1
A × D	65	2	33		—
B × D	10	2	5		—
C × D	5984	2	2992		3.7
E	6462	4	1616	—	
	103154	17			

F₈²_(0.5) = 4.46, F₈²_(0.01) = 8.65

$V_E=1616$ によって検定すると A のみが1%有意水準となるのみである。交互作用 $A \times D$, $B \times D$ がきわめて小であるからプールして $V'_E=817$ で検定しても同様である。すなわち、検出の精度がきわめてわるいが、この理由は誤差項が著しく大きいためである。この原因はラテン方格法によっては分離できない他の交互作用が誤差項に含まれているためと考えられる。

さて分散分析表を見ると C, D の F_0 値は、はなはだ小であり、その間の交互作用も技術的にあまり考えられない。したがって C, D の効果をないものとして要因から除外すると、このデータは A, B について繰返しのある2元配置法に組みかえられる。以下そのように解析する。

ラテン方格の表から次表をつくる。

	A_1	A_2	A_3
B_1	0	0	16.7
	0	0	15.8
B_2	0	6.9	16.7
	0	4.8	16.8
B_3	0	14.6	16.8
	0	13.9	16.0

前回同様な数値変換をする。

	A_1	A_2	A_3
B_1	-77	-77	90
	-77	-77	81
B_2	-77	-8	90
	-77	-29	91
B_3	-77	69	91
	-77	62	83

常法により各変動、自由度を求めて分散分析表をつくる。

2元配置法による分散分析表
Analysis of variance.

Source of Estimate	S	ϕ	V	F_0
A	82286	2	41143	1162**
B	6944	2	3472	98**
$A \times B$	13605	4	3401	96**
E	319	9	35.4	
	103154	17		

$$F_{2,9}^2(0.01) = 8.02, F_{2,9}^4(0.01) = 6.42$$

分散分析表により1%の有意水準で A, B および $A \times B$ が高度に有意となった。この結果は十分首肯されるものである。すなわち、温度と時間の交互作用は技術的にも考慮しうるもので、この項が誤差項にはいっていたため、ラテン方格法による解析では検出の精度が著しくわるかったのである。なお A, B, D による3元配置の解析も可能で、この場合は $A, B, A \times B, B \times D$ が有意となる。

最適条件の推定

この場合の最適条件の推定は必ずしも単純ではない。それは一定の条件以上ではほぼ定値の最大収量を示すから、その範囲内ではできるだけ温和な条件をとるべきである。条件が苛酷になればそれだけリグニンは変質をうけるからである。また全沈殿物中の灰分はできるだけ少ない方が好ましい。しかし、この一連の実験では灰分について明りょうな傾向を知ることはできないので、ここでは一応考えないことにする。

使用した廃液中のリグニンスルホン酸の量は分析値から計算すると約 18.8 g となる。したがって、この値を最大沈殿量（無灰）と考えてよい。

さて分散分析の結果、 A 、 B 、 $A \times B$ が有意となったから1つの組合せ条件のデータは次のごとく推定される。

$$\hat{\mu}_{ij} = \mu + a_i + b_j + (ab)_{ij}$$

$$= a + \frac{Y_{ij}}{h_r}$$

ただし、 μ ：母平均、 a_i ：因子 A の i 水準の効果、 b_j ：因子 B の j 水準の効果、

$(ab)_{ij}$ ： A 、 B の交互作用の $A_i B_j$ 水準の効果、 r ：反覆数：2、 Y_{ij} ： $A_i B_j$ の組合せのデータ

最高収量に近く、もっとも温和な条件として $A_3 B_1$ をとって推定値を求めると

$$\hat{\mu}_{A_3 B_1} = 16.3 \quad \text{となる。}$$

推定の精度は次のごとくなる。

$$\beta_{ij} = t(\phi_E, \alpha) \frac{1}{\sqrt{NR}} \sqrt{\frac{V_E}{h^2}}$$

$$NR = \frac{\text{実験総数}}{\text{無視しない要因の自由度} + 1}$$

したがって

95%の信頼限界において

$$\beta_{ij} \approx 0.95 \quad \text{がえられる。}$$

Table 3. 試料 (A) の無触媒加熱処理結果
Result of heat treatment of sample (A) without catalyst.

Ex. No.	Temp. (°C)	Time (min)	H ₂ init. (kg/cm ²)	Precipitate (g)	OCH ₃ (%)	S (%)	Ash (%)
31	220	80	10	19.51	11.08	5.41	7.35
32	220	60	10	19.62	11.27	4.29	12.22
33	220	90	10	19.18	—	3.02	11.11
34	220	10	10	15.38	9.84	5.51	8.75
35	220	15	10	16.62	11.37	5.31	7.40
36	220	20	10	18.81	11.77	4.66	7.00
37	220	25	10	19.80	—	4.93	—
38	200	60	10	14.04	—	—	—
39	200	90	10	14.05	—	—	—
40	220	30	10	45.02*	10.85	4.57	10.24
30	220	30	1	18.18	11.65	4.36	8.01

* この場合のみ廃液 150 g、水 150 g のものを処理。

すなわち反応温度 220°C, 時間 30 分の条件で沈殿物量 16.3±0.95 g となり, 分析値にほぼ近い値がえられる。

さて水素初圧および触媒添加量はそれほど沈殿物収量に影響しないことはわかったが, これらと温度, 時間との間の交互作用はなお存在する可能性がある。しかしこの実験計画法においては分離できず, 他の実験にまたなければならぬ。

III-2. 無触媒における加熱沈殿

触媒を添加しなくても十分沈殿を起こすことが以後の実験で知られたので, 水素初圧 10 kg/cm², 200°C および 220°C で反応を行なった。とくに 220°C では経時的に沈殿量, 灰分, 硫黄量を測定し, 結果を Table 3, Fig. 1, 2 に示した。試料は同様 (A) を用いた。

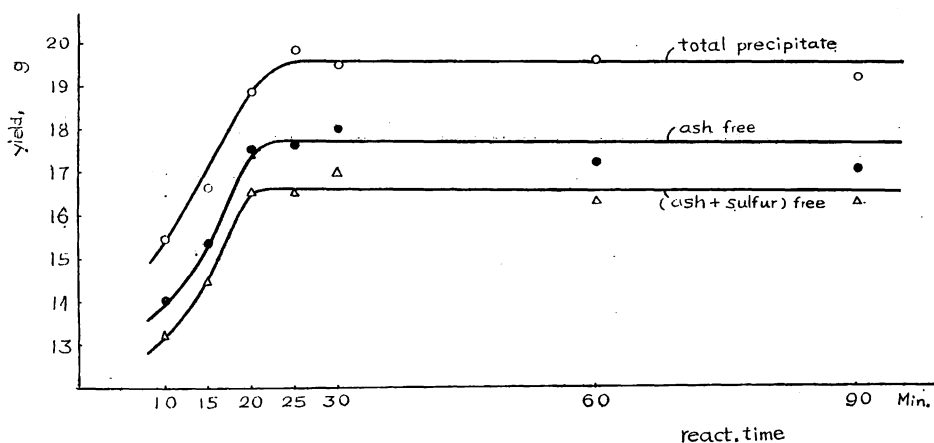


Fig. 1 加熱温度 220°C における沈殿物の経時的变化
Yield of precipitates at a heating temperature of 220°C.

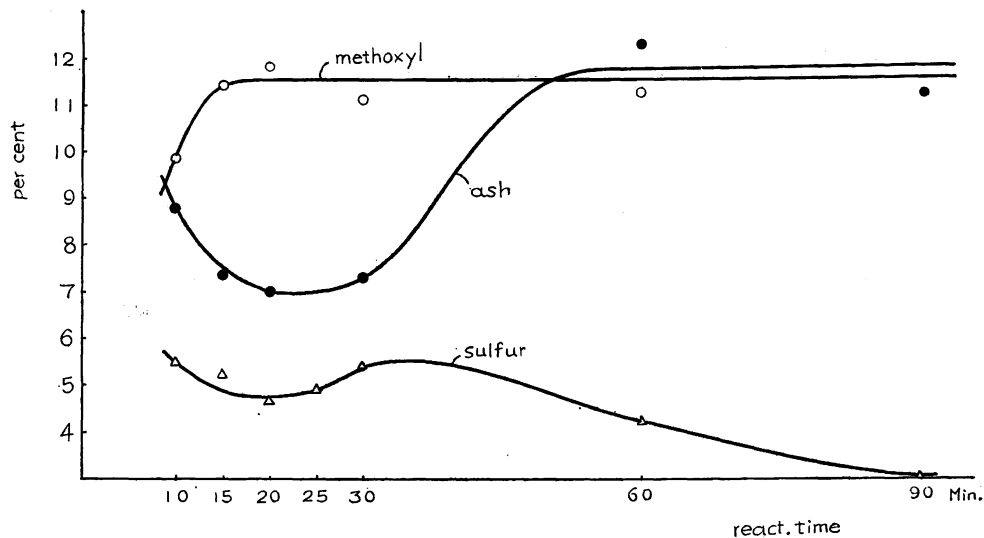


Fig. 2 加熱温度 220°C における沈殿物のメトキシル, 灰分, 硫黄分の経時的变化
Methoxyl, ash and sulfur per cent on the precipitates at a heating temperature of 220°C.

加熱温度 220°C では 25 分でほぼ最大の沈殿量を与え、以後はその量の増加はない。メトキシ量は 15 分の加熱時間で 11.77% となり、以後 11~12% の範囲にある。灰分の百分率はやや異様な行動をとる。すなわち、反応初期は時間とともに漸時減少し、約 20 分後に最低値 7% をとり、ふたたび増加して 60 分後には約 12% に達し、以後はほぼ一定値を保つものと思われる。この理由は明らかでないが、まず沈殿しやすい無機塩類が沈降し、ついで徐々にリグニンスルホン酸が沈殿してくるため、相対的には灰分百分率が減少することになるのであろう。それ以後は Ca にとむリグニンスルホン酸塩か他の有機酸塩の重縮合による沈殿のため、灰分の相対値が増すのではないかと考えられる。しかし、この点はさらに検討を要するところである。

以上の結果から pH 4.3 で無触媒の場合、水素初圧 10 kg/cm²、220°C、20~30 分の条件が最も適当と考えられる。沈殿物収量は 18.8~19.8 g、灰分は 7~7.4% である。

III-3. 無触媒の場合の 2⁴ 型実験計画法による各要因の検討

前項の実験においては N 材を主体とした濃縮亜硫酸パルプ廃液を対象にしたが、ここでは L 材の原廃液について実験した。

この反応は廃液の pH もかなり支配的因子と考えられるので、pH、温度、時間、水素圧をその要因にとり、各交互作用をも知りたいので 2⁴ 型実験計画法を適用した。そのわりつけは次のとおりとし、実験順序はランダムに行なった (pH は硫酸を加えて調整)。

温度	A ₁	190°C,	時間	B ₁	30分
	A ₂	200°C,		B ₂	90分
水素初圧	C ₁	5 kg/cm ² ,	pH	D ₁	1.50
	C ₂	15 kg/cm ² ,		D ₂	2.08

沈殿物につき灰分、硫黄を測定した結果を Table 4 に示した。

Table 4. 試料 (B) の加熱処理結果
Result of heat treatment of sample (B).

Ex. No.	Temp. (°C)	Time (min)	pH	H ₂ init (kg/cm ²)	Precipitate (g)	Ash (%)	S (%)
41	190	30	2.08	5	5.6	5.50	3.31
42	200	90	1.50	5	21.8	4.13	4.48
43	200	30	1.50	15	20.5	4.30	4.92
44	190	90	2.08	5	18.3	4.37	4.61
45	190	90	2.08	15	20.2	4.73	4.69
46	190	30	1.50	5	10.8	4.35	4.31
47	200	90	1.50	15	21.7	7.98	4.59
48	200	30	1.50	5	20.5	4.98	4.90
49	190	30	2.08	15	6.0	5.84	3.71
50	190	30	1.50	15	11.7	5.19	4.23
51	200	30	2.08	5	14.8	4.84	4.24
52	200	90	2.08	15	21.5	5.26	5.24
53	190	90	1.50	5	20.7	4.29	4.61
54	200	30	2.08	15	17.6	5.05	4.66
55	190	90	1.50	15	20.0	4.20	4.64
56	200	90	2.08	5	21.6	3.56	5.65

無灰沈殿物についての解析

全沈殿物から灰分をさし引いたものを表にすると次のごとくなる。

		A ₁		A ₂	
		D ₁	D ₂	D ₁	D ₂
B ₁	C ₁	10.3	5.3	19.5	14.1
	C ₂	11.1	5.7	19.6	16.7
B ₂	C ₁	19.8	17.5	20.9	20.8
	C ₂	19.2	19.2	20.0	20.4

上表の各データから 16.2 (a) をひいて、10 (h) 倍し、下記補助表をうる。

		A ₁		A ₂	
		D ₁	D ₂	D ₁	D ₂
B ₁	C ₁	-59	-109	33	-21
	C ₂	-51	-105	34	5
B ₂	C ₁	36	13	47	46
	C ₂	30	30	38	42

上記補助表より各変動を求め次の分散分析表をつくる。

分散分析表

Analysis of variance.

Source of estimate	S	φ	V	F' ₀	
A	12045	1	12045	165**	
B	19252	1	19252	264**	
C	85.6	1	}	—	
D	2678	1		2678	37**
A×B	6045	1	6045	83**	
A×C	5.1	1	}	—	
A×D	138	1		—	
B×C	105	1		—	
B×D	1743	1		1743	24**
C×D	150	1	}	—	
A×B×C	95	1		V' _E = 72.9	—
A×B×D	1.6	1		φ' _E = 10	—
B×C×D	3.1	1			—
A×C×D	7.6	1			—
A×B×C×D	138	1		—	

$$F'_{10(0.01)} = 10.04$$

分散分析表により A×B×C×D の項を誤差項として検定すると A×C×D, B×C×D, A×B×D, A×B×C, C×D, B×C, A×D, A×C はいずれも有意ではない。また C は有意でなく、C と他の因子間の交互作用も存在しないから、C を要因から除外して考えてもよいことになる。これら有意差のない

ものは F_0 の値も十分小さい ($C \times D$ を除いてはすべてが 1 以下である) ので、すべて誤差項にプールして再検定したものが F_0 である。これは C を繰返しと考へた A, B, D の 3 元配置法と同じものになる。この結果によれば温度 A 、時間 B およびその間の交互作用 $A \times B$ 、pH D ならびに $B \times D$ の交互作用がいずれも 1% の有意水準で高度に有意となった。しかも $A \times B$ および $B \times D$ の交互作用は技術的にみて十分に可能性がある。

前回の実験にくらべて加熱温度を低下できたのは pH が低いためである。すなわち、pH を低くすれば反応温度、反応時間を少なくすることができる。たとえば pH 2.08 では 190°C、90 分の条件で大部分のリグニンを沈殿しうるし、pH 1.5 では 190°C、30 分で最高沈殿量の半分に達する。

(1) 反応温度 A と時間 B の組合せ条件の平均値

反応温度 A と時間 B の間に交互作用が検出されているので、この組合せの効果を考慮する必要がある。以下にその平均値を推定してみる。

$$\hat{\mu}_{ij..} = \bar{x}_{ij..} = a + \frac{Y_{ij..}}{mn} \cdot \frac{1}{h}$$

ただし、 m : C の水準数、 n : D の水準数

上式から $\hat{\mu}_{11..} = 8.1, \hat{\mu}_{12..} = 18.9$

$\hat{\mu}_{21..} = 17.5, \hat{\mu}_{22..} = 20.5$

(2) 反応時間 B と水素イオン濃度 (pH) D の組合せ条件の平均値

この推定値は次式から求められる。

$$\hat{\mu}_{.j.l} = x_{.j.l} = a + \frac{Y_{.j.l}}{km} \cdot \frac{1}{h}$$

ただし、 k : A の水準数

上式から $\hat{\mu}_{.1.1} = 15.1, \hat{\mu}_{.1.2} = 10.4$

$\hat{\mu}_{.2.1} = 20.0, \hat{\mu}_{.2.2} = 19.5$

推定の精度

$$\beta = t(\phi_E', \alpha) \sqrt{\frac{V_E'}{2 \times 2}} \cdot \frac{1}{h}$$

95% 信頼限界において

$$\beta = t_{(10, 0.05)} \sqrt{\frac{72.9}{2 \times 2}} \cdot \frac{1}{10} \doteq 0.95$$

これをグラフ化して Fig. 3 をうる。

(3) 最適条件の推定

この場合も前述のとおり技術的な問題を考慮して、もっとも温和な条件で、最大収量に近い沈殿量をうるのが好ましい。pH が低い場合、反応器材質の腐食がはなはだしくなるからできるだけ高い方がよく、この場合は 2.08 をとる。

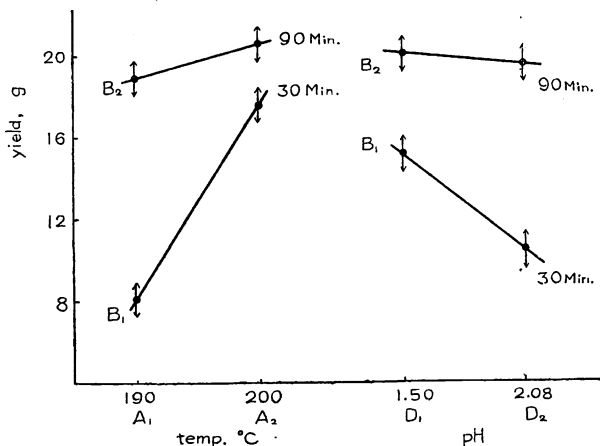


Fig. 3 収量におよぼす加熱温度と時間、および pH と時間の影響
Influence of heating temperature and time, and pH and time on the yield of precipitates.

この場合、各条件の組合せの母平均の推定は、 A 、 B 、 D 、 $A \times B$ 、 $B \times D$ が有意であるから、次の式によって求められる。

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_{A_i B_j D_l} &= \overbrace{\mu + a_i + b_j + d_l + (ab)_{ij} + (bd)_{jl}} \\ &= \overbrace{\mu + a_i + b_j + (ab)_{ij}} + \overbrace{\mu + b_j + d_l + (bd)_{jl}} - \overbrace{\mu + b_j} \\ &= a + \left\{ \frac{1}{4} (Y_{ij..} + Y_{.j.l}) - \frac{1}{8} Y_{.j..} \right\} \cdot \frac{1}{h} \end{aligned}$$

反応温度を 190°C とすれば

$$\hat{\mu}_{A_1 B_2 D_2} = 18.7$$

反応温度を 200°C とすれば 30 分では

$$\hat{\mu}_{A_2 B_1 D_2} = 15.1$$

また 60 分では $\hat{\mu}_{A_2 B_2 D_2} = 20.3$ となる。

推定の精度

$$\hat{\sigma}^2(\mu_{ij..}) = V_E \times \frac{\text{無視しない要因の自由度} + 1}{\text{実験総数}} \times \frac{1}{h^2} = 0.2734$$

95% 信頼限界においては

$$\beta = t(\phi_E, \alpha) \sqrt{0.2734} \doteq 1.17$$

この推定の精度は前回の実験のそれよりややわるいが、ほぼ満足できる。

さて、使用した廃液中のリグニンスルホン酸の量は分析値から計算すると 18.3 g となる。反応温度 190°C、時間 90 分、水素初圧 5 kg/cm²、pH 2.08 の条件が最も温和でかつ多収量の沈殿物を与える場合であって 18.7 ± 1.17 g となる。これは分析値にきわめて近い。実験の範囲内においてはこの条件が最適と思われる。

さて以上のように、沈殿物の収量に与える水素圧の影響は、実施条件内ではまずないものと考えられた。しかし水素圧下に生じた沈殿と、水素を用いずに加熱してえた沈殿との間には、質的な相違があるようだ。したがって、水素ガスはむしろリグニンに対して、はなはだしい変質を与えないように作用するものと期待される、その相違については今後詳細にしらべたい。

IV 沈殿物の性状

IV-1. 沈殿物の外観

沈殿物のくわしい性質については後報で取り扱うことにするが、おおよその性状について簡単に述べる。

沈殿物の色状は反応条件によって異なり、たとえば、III-1 で行なった 200°C、60 分の温和な加熱によって生じたものは黒褐色であるが、条件が苛酷になるにつれて黒色度を増してくる。220°C、60 分以上の沈殿物は完全に黒色となる。沈殿そのものも軽い粉末状のものから、しだいに炭化物の様相を呈してくる。水素ガスを用いない場合にも沈殿は生ずるが (Ex. No. 30)、それは条件が温和であっても黒色度が強く炭化したような外観を呈する。この反応は酸性域においてリグニンスルホン酸が加熱されるのであるから、当然重縮合を起こして大分子となり、あるいは加熱または水素ガスによってスルホン基が離脱し、水溶性を失なう結果、水不溶の沈殿物となるものであろう。したがって pH が低くなるほど、また加熱温度が大になるほど重縮合度が激しくなり、変質も著しく進行することになるであろう。沈殿物はアルカリ溶液にもほとんど不溶である。

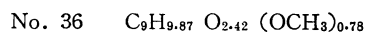
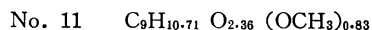
水素化分解試料として使用した場合は、灰分残査が多いのみで他のリグニン試料と大差のない分解を示したことから⁴⁾ 適当な条件を選定すれば、実際上あまりはなはだしい変質をうけないリグニンが得られるものと思う。

IV-2. 沈殿物の元素組成

試料 Ex. No. 11 (220°C, 30分, 水素初圧 10 kg/cm², 触媒量 0.4 g の条件で沈殿物 18.8 g), Ex. No. 36 (220°C, 20分, 水素初圧 10 kg/cm² の条件で沈殿物 18.8 g) の2種類につき, C, H, OCH₃, S, 灰分を分析した。

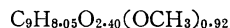
Sample	C	H	OCH ₃	S	ash
No. 11	54.39	6.13	11.85	4.72	11.27%
(S, ash free)	64.74	7.30	14.11		
No. 36	57.38	6.01	11.76	4.66	7.00%
(S, ash free)	64.95	6.80	13.31		

この結果からリグニン構成単位について次の分子式をうる。

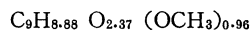


硫黄はどのような形態で残留しているかは不明であるから、一応除外して考えた。

Fichte 材の M.W. リグニンの分子式の1例は



として与えられており⁵⁾, *Picea abies* の例では



があげられている⁶⁾。試料のそれと比較するとメトキシルがやや少なく、水素はやや多い。水素が多いのは水素加圧下に反応したものであるから当然である。もちろん分子量、官能基等についてはかなり著しい差があるだろうが、元素組成についてのみ考えると大差はない、また糖類はほとんど含まないと考えられる。

V 摘 要

L材およびN材の亜硫酸パルプ廃液からリグニン分を沈殿採取する方法として、水素圧下に廃液を 180~220°Cに加熱し、ほぼ含有リグニンスルホン酸量に相当する沈殿物をえた。ここでは主として反応条件の要因を検討するため、ラテン方格法および2⁴型実験計画法によって、各要因の効果、交互作用の有無をしらべた。

(1) 温度、時間、水素圧、触媒(水酸化鉄)量を要因とした反復ラテン方格法によって行なった実験結果は、水素圧、触媒量ともに実施条件内では沈殿物に対する効果がみとめられないので、2元配置法で再解析した。その結果、温度、時間およびそれらの間の交互作用は1%有意水準で有意差がみとめられた。この場合の最適条件として220°C, 30分をとると沈殿物量(無灰)の推定値は16.3±0.95gとなった。灰分は9.7~15%程度である。

(2) 無触媒で水素初圧 10 kg/cm², 220°Cにおいて経時的に反応した結果、加熱時間25分でほぼ最大収量の沈殿物を与え、それ以上加熱時間を延長しても収量は増大しない。灰分量は加熱時間20分で極小

値7%をとり、徐々に増加して60分で12%に達し、以後ほぼ一定となる。

(3) 温度、時間、水素初圧、水素イオン濃度を要因とし、 2^4 型実験計画法によって亜硫酸パルプ廃液(L材)を試料とした結果は温度、時間、水素イオン濃度および温度と時間、水素イオン濃度と時間との間の交互作用が1%有意水準で有意となった。したがって、沈殿物の量は主として温度、時間、水素イオン濃度によって左右されることがわかった。この場合の最適条件として 190°C 、90分、水素初圧 5 kg/cm^2 、pH 2.08をとると沈殿物の量は $18.7 \pm 1.17\text{ g}$ となった。灰分は3.5~8%である。

(4) 元素分析によってリグニン構造単位の分子式を求めると(灰分、硫黄を除く)、

試料 No. 11 $\text{C}_9\text{H}_{10.71}\text{O}_{2.36}(\text{OCH}_3)_{0.83}$

試料 No. 36 $\text{C}_9\text{H}_{9.87}\text{O}_{2.42}(\text{OCH}_3)_{0.78}$

がえられた。これは天然リグニンのそれに比べてはなほだしい差はなく、Hのみやや多い値を示している。

文 献

- 1) ANDERSON, C.C.: ノールウェー特許, 62,146, 1940; 65,334, 1942.
- 2) SCHWALBE, C.C. and K. BERLING: Papier-Fabr., 27, 309, (1929)
- 3) R.W. STREHLENERT: Svensk Kem. Tid., 25, 28, (1913)
- 4) 榑原 彰・尾田勝夫・久保田 実: 林試研報, No. 166, (投稿中)
- 5) FREUDENBERG, K.: Fortschr. d. Chem. Org. Naturstoffe, 20, 41, (1962)
- 6) BJÖRKMAN, A. and B. PERSON: Svensk Papperstidn., 158, (1957)

Precipitation of Lignin Material from Sulfite Waste Liquor (I).

Heat treatment under hydrogen pressure.

Akira SAKAKIBARA and Satoshi TAKAHASHI

(Résumé)

In this experiment most of the lignosulfonic acid was precipitated as water insoluble material from sulfite waste liquor by heating at $180\sim 220^{\circ}\text{C}$ under hydrogen pressure. The experiment was designed by latin squares and the 2^4 factorial experiment, and effects of factors (temperature, time, catalyst, hydrogen pressure and pH) and their interactions were tested.

Results of the analysis of variance indicated that the variation between heating temperatures, -times, -concentrations of hydrogen ion, interactions between temperatures and times, and between hydrogen ion concentrations and heating times are highly significant at 1% significance level.

Optimum condition is as follows: heating temperature 190°C , time 90 min., pH 2.08, hydrogen initial pressure 5 kg/cm^2 . The yield of the lignin material in this condition is $18.7 \pm 1.17\text{ g}$ from 280 cc sulfite waste liquor which contains 18.3 g of lignosulfonic acid.

One of the samples of the lignin material precipitated has a composition (ash and sulfur free) as follows: $\text{C}_9\text{H}_{10.71}\text{O}_{2.36}(\text{OCH}_3)_{0.83}$