

0301698
2000
119

亜硝酸によるリグニンの酸化反応と
そのクラフトパルプ無塩素漂白への適用

岸野 正典

寄	贈
岸野正典氏	平成 年 月 日

01003536

目次

第1章 緒言	1
1. 研究の背景	1
1.1 製紙産業のパルプ漂白を取り巻く環境	1
1.2 漂白薬剤を消費するクラフトパルプ中の残留構造	2
1.3 酸性条件下におけるクラフトパルプの漂白に求められる条件	5
1.4 酸性条件下で作用する漂白剤	5
1.4.1 酸素系漂白剤	6
1.4.2 窒素酸化物系漂白剤	6
2. 既往の研究	8
2.1 窒素酸化物系漂白剤によるクラフトパルプの漂白	8
2.2 窒素酸化物によるリグニンのニトロ化反応と酸化反応	9
3. 本研究の目的	10
第2章 リグニンモデル化合物のニトロ化反応と酸化的分解反応	15
1. 本章の目的	15
2. 実験方法	15
2.1 材料	15
2.2 モデル化合物の亜硝酸処理と反応生成物の分析	18
3. 結果と考察	19
3.1 リグニンモデル化合物モノマーのニトロ化と酸化	19
3.2 非フェノール性 β -O-4 型リグニンモデル化合物の酸化反応	19
3.2.1 希硝酸による非フェノール性 β -O-4 型リグニンモデル化合物のエリスロ体 スレオ体の変換	19
3.2.2 亜硝酸塩添加による側鎖 C α -C β 結合の開裂	21
3.2.3 二酸化窒素による反応との比較	25
4. 本章の結論	25

第3章 リグニン-糖複合体モデル化合物の C α -C β 結合開裂	29
1. 本章の目的	29
2. 実験方法	29
2.1 リグニンモデル化合物およびリグニン-糖複合体モデル化合物	29
2.3 モデル化合物の亜硝酸処理および生成物の分析	31
3. 結果と考察	31
3.1 フェノール性および非フェノール性リグニンモデル化合物の反応性	31
3.2 非フェノール性リグニン-糖複合体モデル化合物の C α -C β 結合の開裂	34
4. 本章の結論	37
第4章 β -5型リグニンモデル化合物の C α -C β 結合開裂	41
1. 本章の目的	41
2. 実験方法	41
2.1 デヒドロジイソオイゲノールメチルエーテルの合成	41
2.2 モデル化合物の亜硝酸処理と反応生成物の分析	41
2.3 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-7-methoxy-3-methyloxaindane-5-carbaldehyde の同定	43
3. 結果と考察	45
3.1 イソオイゲノールメチルエーテルの側鎖二重結合の開裂	45
3.2 β -5型リグニンモデル化合物の C α -C β 結合の開裂	49
4. 本章の結論	52
第5章 広葉樹型リグニン-糖複合体モデル化合物の C α -C β 結合開裂	53
1. 本章の目的	53
2. 実験方法	53
2.1 ベラトリルグリセロール- β -シリンギルエーテルおよびその α -エチル誘導体	53
2.2 モデル化合物の亜硝酸処理と反応生成物の分析	56
3. 結果と考察	56

3.1	硝酸処理における加水分解反応の速度論的解析	56
3.1.1	ベラトリルグリセロール- β -シリンギルエーテルのエリスロ・スレオ異性体の変換	56
3.1.2	ベラトリルグリセロール- β -シリンギルエーテルの α -エチル誘導体の加水分解	60
3.1.3	広葉樹型リグニン-糖複合体モデル化合物のNMRスペクトルおよびコンフォメーションの帰属	66
3.1.4	広葉樹型リグニン-糖複合体モデル化合物のエリスロおよびスレオ体の反応性	70
3.2	亜硝酸塩の添加による分解反応の速度論的解析	73
3.2.1	ベラトリルグリセロール- β -シリンギルエーテルおよびその α -エチル誘導体の $C\alpha$ - $C\beta$ 結合の開裂	73
3.2.3	$C\alpha$ - $C\beta$ 結合の開裂機構に関する考察	79
4.	本章の結論	79
第6章 亜硝酸塩を添加した硝酸処理によるクラフトリグニンの分解挙動		83
1.	亜硝酸塩を添加した硝酸によるリグニンの分解機構	83
2.	本章の目的	83
3.	実験方法	83
3.1	クラフトリグニンの調製	83
3.2	クラフトリグニンの亜硝酸処理	86
3.3	ゲルパーミエーションクロマトグラフィー	86
4.	結果と考察	86
4.1	リグニン高分子の低分子化	86
5.	本章の結論	88
第7章 クラフトパルプの無塩素漂白における亜硝酸塩添加硝酸処理の適用		89
1.	本章の目的	89
2.	実験方法	89

2.1 材料	89
2.2 クラフトパルプの漂白処理	89
2.3 パルプ品質の評価	90
2.4 ダイオキシン類の生成量の測定	90
3. 結果と考察	90
3.1 針葉樹クラフトパルプの脱リグニン	90
3.1.1 パルプ品質に与える亜硝酸塩の添加率の影響	90
3.1.2 パルプ品質に与える温度の影響	92
3.2 広葉樹クラフトパルプの無塩素漂白	92
3.2.1 亜硝酸処理した広葉樹クラフトパルプのパルプ品質	92
3.2.2 酸素漂白と過酸化水素漂白後のパルプ品質に与える亜硝酸前処理 の影響	95
3.2.3 漂白パルプ品質とダイオキシン類生成量の評価	98
4. 本章の結論	102
第8章 総括	104
引用文献	107
謝辞	114

圖一覽

Fig. 1- 1. Partial structures in residual lignin. ²	3
Fig. 1- 2. Structure of hexenuronic acid residue and its reaction under alkaline and acidic conditions. ¹⁰	4
Fig. 1- 3. Reaction of birch and spruce dioxane lignin and lignin model compounds with nitrous acid. ³⁰	11
Fig. 1- 4. Reaction of 4-methylguaiacol with nitric acid. ³¹	12
Fig. 1- 5. Nitration of guaiacyl ethylcarbinol and veratryl ethylcarbinol by nitrogen dioxide in water. ³²	13
Fig. 2- 1. Formation mechanism of Hibbert's ketones from β -O-4 structures. ⁹	16
Fig. 2- 2. Lignin model compounds used.	17
Fig. 2- 3. Reaction products from monomeric lignin model compounds by nitric acid treatment in the presence of nitrite.	20
Fig. 2- 4. Gel permeation chromatograms of reaction products from DMP by nitric acid treatment in the absence of nitrite.	22
Fig. 2- 5. Reversible change of the compound DMP by nitric acid treatment in the absence of nitrite.	23
Fig. 2- 6. Conversion mechanism between <i>erythro</i> and <i>threo</i> forms of DMP by nitric acid treatment in the absence of nitrite.	24
Fig. 2- 7. Degradation of DMP by nitric acid treatment in the presence of nitrite.	26
Fig. 2- 8. Reaction products from DMP by treatment with nitric acid containing nitrite (1) and nitrogen dioxide (2).	27
Fig. 3- 1. Phenolic and nonphenolic lignin models and lignin-carbohydrate complex model.	30
Fig. 3- 2. Gel permeation chromatograms of reaction products from GG with nitric acid in the absence and presence of nitrite at 25°C for 3 hours.	33
Fig. 3- 3. Yields of the reaction products from VGE and VG during nitric acid treatment in the presence of nitrite.	35

Fig. 3- 4. Mass spectrum of veratraldehyde given by deuterium labeled veratrylglycerol- β -guaiacyl ether at benzyl position. -----	38
Fig. 3- 5. Possible mechanism of the $C\alpha$ - $C\beta$ cleavage in the lignin model compound. -----	39
Fig. 4- 1. Nonphenolic β -5 type lignin models.-----	42
Fig. 4- 2. Structure of 2-(3,4-dimethoxyphenyl)-7-methoxy-3-methyloxaindane-5- carbaldehyde.-----	44
Fig. 4- 3. Relationship between consumed (<i>Z/E</i>)-isoeugenol methyl ether and formed veratraldehyde. -----	47
Fig. 4- 4. Proposed mechanism of $C\alpha$ - $C\beta$ cleavage for (<i>Z/E</i>)-isoeugenol methyl ether during nitric acid treatment in the presence of nitrite. -----	48
Fig. 4- 5. Gas chromatogram of reaction products from dehydrodiisoeugenol methyl ether with nitric acid in the presence of nitrite at 90°C for 3 hours. ----	50
Fig. 4- 6. Hypothetical mechanism of veratraldehyde formation from dehydrodiisoeugenol methyl ether during nitric acid treatment in the presence of nitrite. -----	51
Fig. 5- 1. Possible mechanism of acid hydrolysis through S_N1 reaction (Route A) and/or S_N2 reaction (Route B). ⁴⁶ -----	54
Fig. 5- 2. The <i>erythro</i> and <i>threo</i> forms of the hardwood type nonphenolic lignin and lignin-carbohydrate complex model compounds used. -----	55
Fig. 5- 3. Curve-fitting results for conversion of the VS mixture into the corresponding diastereomers during the nitric acid treatment in the absence of nitrite. -----	59
Fig. 5- 4. HPLC of the reaction products of VSE with 0.071mol/ ℓ nitric acid at 90°C for 20min.-----	61
Fig. 5- 5. Scheme for conversions of the VSE mixture into VS during the nitric acid treatment in the absence of nitrite. -----	63
Fig. 5- 6. Curve-fitting results for conversion of VSEs into VSs. -----	65

Fig. 5- 7. The <i>erythro</i> and <i>threo</i> forms of arylglycerol- β -aryl ether structures. --	68
Fig. 5- 8. Nuclear overhauser effect (NOE) correlation (a) and speculated conformation (b) for VSE ₂ . -----	71
Fig. 5- 9. The benzyl cation from both diastereomers of VSE. -----	72
Fig. 5- 10. Scheme for formation of veratraldehyde from VS <i>via</i> intermediate. ----	76
Fig. 5- 11. Curve-fitting results for formation of veratraldehyde from VS. -----	80
Fig. 5- 12. Postulated mechanism for C α -C β cleavage by nitrous acid. -----	81
Fig. 6- 1. Oxidation of lignin by nitrous acid. ²⁶ -----	84
Fig. 6- 2. Comparison of veratraldehyde yields from dimers of nonphenolic lignin model compounds. -----	85
Fig. 6- 3. Molecular weight distribution of crude softwood kraft lignin treated with nitric acid containing a small amount of nitrite at 90°C. -----	87
Fig. 7- 1. Relationships between kappa number and viscosities during A _k of softwood and hardwood kraft pulps. -----	93
Fig. 7- 2. 2,3,7,8-TCDD and 2,3,7,8-TCDF. -----	99

表一覽

Table 1- 1. Three categories of bleaching. ¹⁷ -----	7
Table 3- 1. The yields of the reaction products from lignin model compounds by nitric acid treatments in the absence and the presence of nitrite. -----	32
Table 3- 2. Recovery yields of VG and veratraldehyde under the conditions of various molar ratios of nitric acid and sodium nitrite. -----	36
Table 4- 1. Yields of veratraldehyde from (<i>Z/E</i>)-isoeugenol methyl ether (IME) and dehydrodiisoeugenol methyl ether (DIM) after the treatment of 3 hours with nitric acid in the presence and absence of nitrite. -----	46
Table 5- 1. Conversions of the VS mixture into the corresponding diastereomers during the nitric acid treatment in the absence of nitrite. -----	57
Table 5- 2. Conversions of the VSE mixture into VS during the acid hydrolysis. --	62
Table 5- 3. ¹ H- and ¹³ C-NMR chemical shifts of VS, VSE and related compounds.-	69
Table 5- 4. Conversion of VSs into veratraldehyde during nitric acid treatment in the presence of nitrite at 90°C.-----	74
Table 5- 5. Conversion of VSEs into VS and veratraldehyde during nitric acid treatment in the presence of nitrite at 90°C.-----	75
Table 7- 1. The effects of nitrite dosage and temperature on kappa number of softwood kraft pulp. -----	91
Table 7- 2. The effects of nitric acid and sulfuric acid concentrations on kappa numbers and viscosities. -----	94
Table 7- 3. A _k treatment of LUKP. -----	96
Table 7- 4. A _k pre-treatment for O bleaching and P bleaching of LUKP.-----	97
Table 7- 5. Formation of 2,3,7,8-TCDD and 2,3,7,8-TCDF from A _k -O-D bleaching of LUKP with a very large excess of chlorine dioxide. -----	100
Table 7- 6. A _k -O-D bleaching for LUKP. -----	101

略語一覧

- ECF (Elementary chlorine free): 分子状塩素を使用しない漂白
- TCF (Totally chlorine free): 塩素系漂白剤を使用しない漂白
- AOX (Adsorbable organically bound chlorine): 吸着性有機塩素化合物
- LCC (Lignin-carbohydrate complex): リグニン-糖複合体
- NUKP: 針葉樹未さらしクラフトパルプ
- LUKP: 広葉樹未さらしクラフトパルプ
- HPLC (High performance liquid chromatography): 高速液体クロマトグラフィー
- UV (Ultra violet): 紫外線
- TLC (Thin layer chromatography): 薄層クロマトグラフィー
- GC-MS (Gas chromatography-mass spectrometry): ガスクロマトグラフ-質量分析法
- $^1\text{H-NMR}$ (^1H -nuclear magnetic resonance): プロトン核磁気共鳴分光法
- $^{13}\text{C-NMR}$ (^{13}C -nuclear magnetic resonance): 炭素-13核磁気共鳴分光法
- $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ ($^1\text{H-}^1\text{H}$ correlation spectroscopy): $^1\text{H-}^1\text{H}$ 相関スペクトロスコピー
- $^{13}\text{C-}^1\text{H COSY}$ ($^{13}\text{C-}^1\text{H}$ correlation spectroscopy): $^{13}\text{C-}^1\text{H}$ 相関スペクトロスコピー
- NOE (Nuclear overhauser effect): 核オーバーハウザー効果
- GPC (Gel permeation chromatography): ゲル浸透クロマトグラフィー
- CNKL (Crude softwood kraft lignin): 粗針葉樹クラフトリグニン
- TCDD (Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin): 四塩素置換ジベンゾ-*p*-ダイオキシン
- TCDF (Tetrachlorodibenzofuran): 四塩素置換ジベンゾフラン
- PCB (Polychlorinated biphenyl): ポリクロロビフェニル
- DMP: 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxy-4-methylphenoxy)propan-1-ol
- VG (Veratrylglycerol- β -guaiacyl ether):
ベラトリルグリセロール- β -グアイアシルエーテル
(1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)propane-1,3-diol)
- VGE (Veratrylglycerol- α -ethyl- β -guaiacyl ether):
ベラトリルグリセロール- β -グアイアシルエーテルの α -エチル誘導体
(3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-3-ethoxypropan-1-ol)
- IME ((*Z/E*)-Isoeugenol methyl ether): (*Z/E*-イソオイゲノールメチルエーテル
- DIM (Dehydrodiisoeugenol methyl ether): デヒドロジイソオイゲノールメチルエーテル

VS (Veratrylglycerol- β -syringyl ether):

ベラトリルグリセロール- β -シリングルエーテル

(1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(2,6-dimethoxyphenoxy)propane-1,3-diol)

VSE (Veratrylglycerol- α -ethyl- β -syringyl ether):

ベラトリルグリセロール- β -シリングルエーテルの α -エチル誘導体

(3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(2,6-dimethoxyphenoxy)-3-ethoxypropan-1-ol)

O.D. (Oven dry): 絶乾

O (Oxygen bleaching): 酸素漂白

P (Hydrogen peroxide bleaching): 過酸化水素漂白

E₀ (Alkaline extraction): 酸素を添加したアルカリ抽出段

D (Chlorine dioxide bleaching): 二酸化塩素漂白

なお、D₀は最初の二酸化塩素漂白段を示し、

D_nは二酸化塩素漂白を繰り返し行うことを示す

Z (Ozone bleaching): オゾン漂白

A_k: 亜硝酸塩を添加した硝酸による処理

A_s: 希硫酸(pH1.3)による処理

KF (Kappa Factor): カッパーファクター