

第1章 緒言

1. 研究の背景

1.1 製紙産業のパルプ漂白を取り巻く環境

近年、パルプ漂白を取り巻く環境は大きく様変わりしている。従来、高白色度の紙の原料には、木材をクラフト蒸解して得られたパルプ(クラフトパルプ)を塩素系漂白剤で多段漂白したパルプが用いられてきた。塩素系漂白剤の中でも塩素(Cl_2)は薬品コストが低いばかりでなく、リグニンに対する反応選択性が優れているため、日本では2000年になった現在でも広く使用されている。しかし、社会の環境問題に関する関心が高まるにつれ、塩素系漂白剤である塩素(Cl_2)と次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)の使用が制限され、クラフトパルプの無塩素漂白が検討されている。

無塩素漂白への転換の動きが活発になったきっかけは、1985年～1986年の米国環境保護庁による調査で、米国内の紙パルプ工場からの排水およびスラッジ中にダイオキシンが検出されたことである。米国ではクラスタールール(パルプ工場に関する包括的環境規制)が1997年末に制定され、これには塩素(Cl_2)の使用を事実上中止することが盛り込まれている。さらに、ヨーロッパでは2000年現在、塩素(Cl_2)は全く使用されず、その代替に二酸化塩素(ClO_2)を用いる漂白シーケンス、すなわち分子状塩素(Cl_2)を用いない(ECF: Elementary Chlorine Free)漂白シーケンスが主流である。また、生産量はわずかではあるものの、塩素系漂白剤を全く用いない(TCF: Totally Chlorine Free)漂白シーケンスを採用する工場もある。

日本でも1990年に、愛媛県川之江市内の河川より採取された魚に高濃度のダイオキシンが検出され、その原因はパルプ工場の排水およびスラッジであることが報道された。業界は吸着性有機塩素化合物(AOX)の量をパルプ1トンあたり1.5kg以下にするという自主規制を決め、1993年までにほとんどのクラフトパルプ工場に酸素漂白を導入し、ダイオキシン対策を行った。さらに、平成12年1月に施行されたダイオキシン類対策特別措置法で、パルプ漂白施設の排水のダイオキシン類排出基準は10pg-TEQ/l(10ppq)と定められた。このことが促進要因となって、現在、ECFによるパルプ漂白を検討している。

一方、酸素漂白ではクラフトパルプ中のリグニンの半分しか除去できず、残りのリグニンの除去は塩素漂白に頼っているのが日本の現状である。塩素は強力な酸化剤としてクラフトパルプ中の残留リグニンを酸化するばかりでなく、芳香核置換反応によってリグニンを塩素化する。漂白工程におけるダイオキシン類の生成機構は十分に明らかになっていないもの

の、リグニンはダイオキシン生成の前駆物質の一つであると考えられている。このため、塩素系漂白の前にリグニンを可能な限り除去することが望まれる。

1.2 漂白薬剤を消費するクラフトパルプ中の残留構造

木材を構成する主成分はセルロース、リグニンおよびヘミセルロースである。リグニンは、フェニルプロパンユニットが脱水素重合した高分子である。リグニン中のフェニルプロパンユニットは炭素-炭素間または炭素-酸素間(エーテル結合)の結合を介して結合している。中でも、エーテル結合である β -O-4結合はユニット間の結合の50-60%をしめる¹。

日本で生産される化学パルプのほとんどはクラフトパルプである。クラフトパルプはソーダ蒸解の改良法であるクラフト蒸解法によって生産され、その蒸解液の主な組成は苛性ソーダ(NaOH)と硫化ソーダ(Na₂S)である。クラフトパルプ中に残存している構造(残留構造)はアルカリに安定な構造である。細谷²は残存リグニンの部分構造として Fig. 1-1 に示すような構造をあげた。Fig.1-1 中の A と D の構造はエーテル型構造であり、その他は非エーテル型構造である。クラフト蒸解過程でのリグニンの主反応はエーテル結合の開裂である。Froass³はクラフト蒸解によってエーテル型構造が劇的に減少しているものの、クラフト蒸解によってもエーテル型構造が依然として残存していることを明らかにした。

一方、アルカリに安定な残留リグニンの構造も酸に対しては不安定であることが報告されている⁴⁻⁷。Taneda⁵はベンジルエーテル結合を有するエーテル型構造(Fig. 1-1 の A の構造)はアルカリに安定であることを報告した。このベンジルエーテル結合は酸に対しては比較的不安定である。なお、R が炭水化物の場合、リグニン-糖複合体(LCC)と呼ばれる。さらに、非フェノール性 β -5型構造はアルカリに安定である⁸。Fig. 1-1 の C と E の構造はリグニン中の β -5型構造から生成する。このような非フェノール性 β -5型構造は酸に対しても安定である。特に C の構造はアシドリシス生成物の一つである⁹。

一方、パルプ中の残留リグニンはカップー価で表される。カップー価はリグニンの酸化分解に消費された過マンガン酸カリウムの量により求められている。リグニンの他に過マンガン酸カリウムを消費するものとして α 、 β -不飽和カルボキシル基とエノールエーテル基を有するヘキセンウロン酸残基(Fig. 1-2(a))がある¹⁰。ヘキセンウロン酸残基はアルカリ条件下において、キシラン中の4-O-メチル-グルクロン酸残基から生じる(Fig. 1-2(b))。このヘキセンウロン酸残基は酸によって分解される(Fig. 1-2(c))。

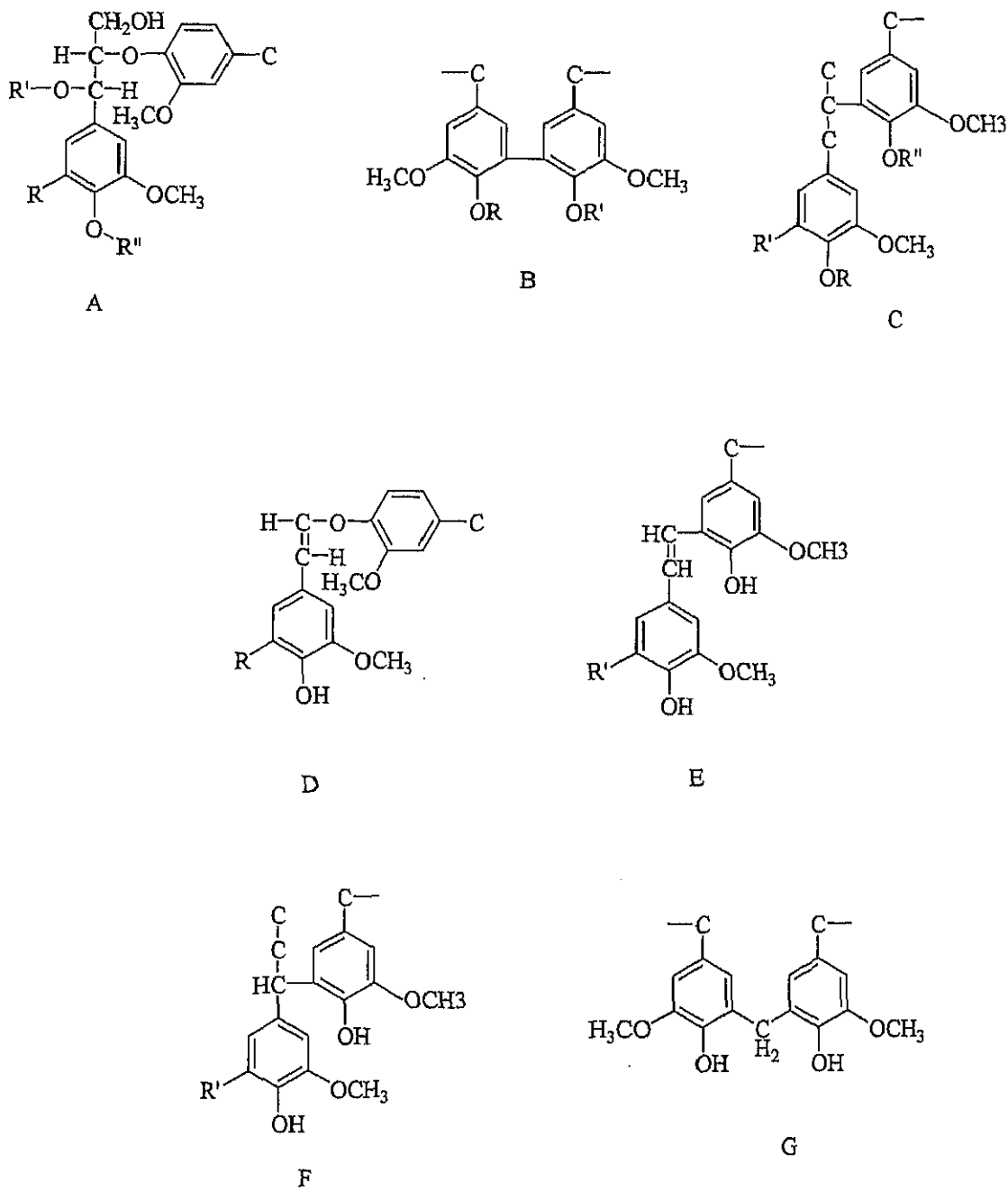
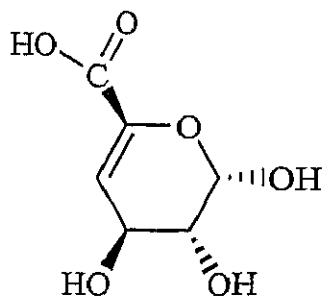
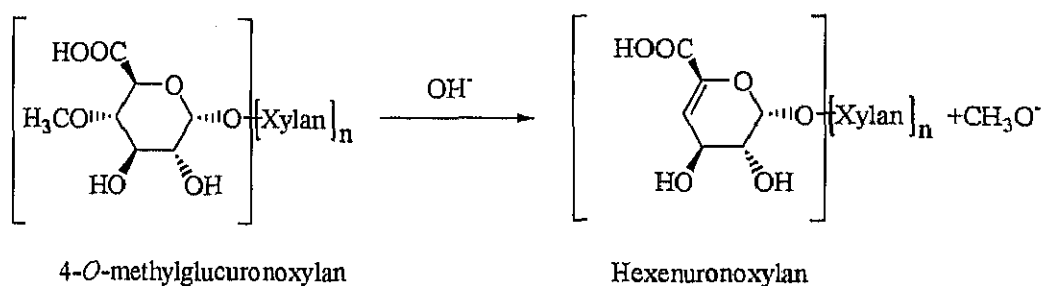


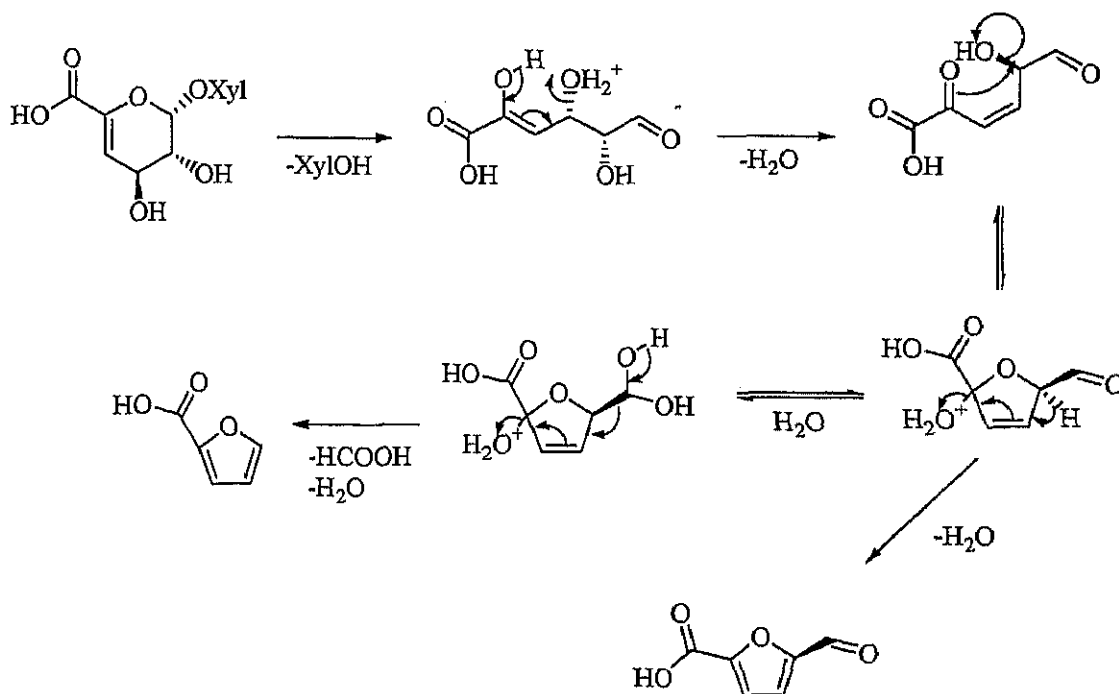
Fig. 1-1. Partial structures in residual lignin.²



(a) Hexenuronic acid.



(b) Formation mechanism of hexenuronic acid residue during kraft pulping.



(c) Reaction mechanism of hexenuronic acid residue under acidic conditions.

Fig. 1- 2. Structure of hexenuronic acid residue and its reaction under alkaline and acidic conditions.¹⁰

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

アルカリに安定な残留構造も、酸には比較的不安定な構造である。したがって、クラフトパルプを酸性条件下で処理することが残留構造を分解する有効な方法である。まず、酸性条件下における漂白に求められる条件についてまとめる。

酸はセルロース中のグリコシド結合や、ヘキセンウロン酸残基とキシランのエーテル結合を加水分解する。前者の反応はパルプ粘度の低下を引き起こすため、パルプ品質の面から好ましくない反応である。一方、後者の反応はヘキセンウロン酸を除去する反応であるため、漂白にとって好ましい反応である。したがって、酸性条件下の漂白では、セルロースの解重合を抑制し、かつヘキセンウロン酸を除去する必要がある。

一方、酸性条件下においてリグニンはエーテル結合の加水分解とリグニン同士の縮合をおこす。酸加水分解反応は低分子化をもたらすため、残留構造の除去に好ましい反応である。特に、2N 塩酸水溶液/ジオキサン(1/9)混合液中のリグニンの低分子化はアシドリシスとして知られている⁹。しかし、縮合反応はリグニンの高分子化をもたらすため、残留構造の除去に好ましくない反応である。酸性条件下における残留構造の反応では、両者が起こるとされており、どちらの反応が優先されるかについては、酸の強さ、反応温度、反応時間、リグニン濃度等によって異なる¹¹⁻¹⁶。

したがって、酸性条件下におけるクラフトパルプの漂白では、セルロースの分解反応と残留構造の縮合反応をできるだけ抑制し、かつ残留構造の分解反応を促進する条件が求められる。

1.4 酸性条件下で作用する漂白剤

オゾン漂白は弱い酸性条件で行われる。オゾン漂白を除いて、酸性条件下におけるクラフトパルプの漂白に関する論文は少ない。Hosoya ら¹⁶は塩酸を添加した 95%酢酸によるクラフトパルプの漂白を検討した。この文献には、塩酸の添加率の増加とともにカップー価は低下し、同時にセルロースの粘度低下も引き起こすことが示されている。彼らの結果から、酸加水分解に頼るだけでは十分な漂白効果が得られないと考えられる。Hosoya ら¹⁶も硝酸塩および亜硝酸塩を添加した酸漂白についても検討した。この漂白処理におけるリグニンの反応機構については全く明らかにされていない。酸加水分解だけではなく、そこに酸化反応、特に炭素間二重結合に特異的な酸化反応を加味することで、十分な漂白効果を得られることが予想される。

Gierer¹⁷は漂白剤を活性種によってカチオン系、ラジカル系、アニオン系の3つに分類している(Table 1-1)。それによると、酸性条件で作用する漂白剤はカチオン系とラジカル系に属し、塩素系、酸素系および窒素酸化物系の活性種があげられている。本研究は酸性条件下におけるリグニンの酸化反応と無塩素漂白を対象とするので、ここでは塩素系を除き、酸素系および窒素酸化物系漂白剤に関して、リグニンとセルロースへの作用を以下に概観する。

1.4.1 酸素系漂白剤

酸素(O_2)から生じる酸素ラジカル($\cdot O_2$)や、過酸化水素(H_2O_2)から生じるヒドロキシラジカル($\cdot OH$)とパーヒドロキシラジカル($\cdot OOH$)はラジカル系に属し、一般的に酸性側ではリグニンの芳香核から一電子を引き抜き(一電子酸化)、リグニンを分解するとされている。しかし、これらのラジカルは、その強い酸化力のために、セルロースの解重合を引き起こす。したがって、前述の条件を満たさないと考えられる。なお、酸素や過酸化水素はアルカリ側で用いられている。

一方、カチオン系に属するオゾン(O_3)をパルプの漂白に利用する研究はすでに数多くなされている。オゾンは二重結合と選択的に反応し、セルロースよりもリグニンと選択的に反応する。パルプの漂白では水が存在する。オゾンは水と反応し、上記のラジカル種を発生する¹⁸。オゾンをパルプ漂白へ適用する場合、これらの活性種の発生をできるだけ抑制し、セルロースを保護する対策が必要である。

1.4.2 窒素酸化物系漂白剤

窒素酸化物は、二酸化窒素(NO_2)や四酸化二窒素(N_2O_4)、三酸化二窒素(N_2O_3)などのいわゆる NO_x といわれる酸化型と硝酸(HNO_3)や亜硝酸(HNO_2)などの酸化型の水和物である酸型が存在する。酸化型の中のラジカル種はリグニンに作用し、一電子酸化によってリグニンを分解する。酸化型のラジカル種はセルロースの6-位を酸化することが知られている。しかし、粘度低下を引き起こすセルロース鎖の解重合は起こさないと考えられる。また、 NO_2 や N_2O_4 は、ジメチルスルフォオキシドやジメチルホルムアミドとともに作用させた場合、セルロースと亜硝酸エステルを形成することが知られている。

一方、酸型はより強い酸の存在によってニトロニウムイオン(NO_2^+)やニトロソニウムイオン(NO^+)を発生し、リグニンの酸化やニトロ化を引き起こす。酸型の窒素酸化物による酸化や

Table 1- 1. Three categories of bleaching.¹⁷

Categories	Cationic	Radical		Anionic
Condition	Acidic	Acidic or Alkaline		Alkaline
Active species	Cl ⁺ , HO ⁺ , O ₃	·ClO ₂ , ·O ₂ , Cl·, ·OH, ·OOH	S ₂ O ₄ ²⁻ ⇌ 2SO ₂ ^{·-}	ClO ⁻ , HOO ⁻
	H ⁺ , NO ₂ ⁺ , NO ⁺	NO ₂ , ·ClO, ·H	e ⁻ , ·H	HO ⁻ , H ⁻ , ClO ₂
Oxidation number	Oxidative -2e ⁻ -1e ⁻		Reductive +1e ⁻ +2e ⁻	
Reagent	Electrophiles		Nucleophiles	
Reactant	Aromatic and olefinic structures		Carbonyl and conjugated carbonyl structures	

ニトロ化はリグニンを低分子化する。しかし、酸であるため、セルロースの解重合はさげられない。一方、窒素酸化物によるクラフトパルプの前処理には、酸素漂白時の粘度低下を抑制する効果があることが Samuelson ら¹⁹⁻²¹ によって報告されている。

環境への影響を考えた場合、窒素酸化物系漂白では、漂白排液に硝酸体窒素や亜硝酸体窒素が含まれること、および排出ガスに NO_x が含まれることなど酸素系と比べて問題点がある。一方、窒素酸化物による処理後に酸素系酸化剤によって処理することを考えれば、亜硝酸を添加した硝酸によるクラフトパルプの処理は酸素系酸化剤による処理時のパルプ品質を維持するための良い方法の一つといえる。したがって、漂白薬剤と排液および排ガスの回収システムが確立されれば、窒素酸化物によるクラフトパルプの無塩素漂白は可能であると考えられる。

2. 既往の研究

2.1 窒素酸化物系漂白剤によるクラフトパルプの漂白

クラフトパルプのオゾン漂白(Z)は一部の工場では実操業を行うまでになっている。フィンランドの Kymmene 社 Wisaforest 工場で、二酸化塩素漂白段(D)の前票泊として中濃度オゾン漂白を用いるオゾン-二酸化塩素漂白(Z/D)を行ったパルプ品質が報告されている²²。それによると、実験室規模において粘度 15.8cP、白色度 69.7%、工場規模において粘度 18.7cP、白色度 77.2%のパルプが得られている。さらに、酸素(O)-Z/D-アルカリ抽出(E)-Dn-D のシーケンスによる漂白では白色度 92%のパルプが得られると報告されている。

しかし、オゾン発生装置の安全な運転実績、耐用年数、設備保全費、電力使用量の増減などについては知見が少ない。また、針葉樹パルプの漂白ではオゾン使用量が多くなる可能性がある。

一方、窒素酸化物をパルプ化やパルプの漂白に用いる研究は古くから行われている。1860 年 Clemo²³ により、硝酸および亜硝酸をパルプ化に用いた最初の特許が発表された。それ以降、様々な研究者によってパルプ化やパルプ漂白に窒素酸化物を用いる特許が取得されている。本研究に関する特許として、1960 年 Chedin²⁴ によって得られた特許が挙げられる。これは 2-4%の希硝酸のみではパルプは脱リグニンされず、亜硝酸塩の添加が結果として脱リグニンを引き起こしたという観察に基づいている。

また、Bolker²⁵ は塩酸と亜硝酸塩を用いるサルファイトパルプの漂白を提案した。塩酸を用いたのは、反応溶液の水素イオン濃度がパルプ粘度調節の重要な要因であると考え、硝

酸や二酸化窒素の水溶液より pH を調節しやすいと考えたからである。さらに、Bolker と Singh²⁶ は亜硝酸塩を添加した硝酸によるパルプ化も報告している。それによると、パルプのアルカリ抽出によって得られたリグニンは窒素を含んでいた。そのことから、脱リグニン機構は酸化反応と共に窒素を含む官能基の導入によって説明できると結論している。

さらに、クラフトパルプの漂白に関して、クラフトパルプの二酸化窒素前処理酸素漂白法が Samuelson らのグループ¹⁹⁻²¹ によって提案された。この方法は気相の二酸化窒素によるパルプの処理(S1)と硝酸による熟成処理(S3)の二段階の処理からなる²¹。この処理では、針葉樹未さらしクラフトパルプ(NUKP)の酸素漂白後のカップー価をパルプの粘度低下を引き起こすことなく 4 程度にすることができる。さらに、この S1 法によるパイロットプラントの試験も行われた。しかし、NUKP の酸素漂白後のカップー価を 9~10 程度にしかできず、S1-S3 二段法よりもカップー価の低減の効果は小さい。

この方法には、二段処理である点や二酸化窒素をガス状で添加する点などの欠点がある。この二酸化窒素前処理酸素漂白法の欠点を改良した亜硝酸前処理酸素漂白法が大井ら²⁷ によって提案された。この方法は少量の亜硝酸塩を添加した硝酸による一段処理で、Samuelson らの S1-S3 二段法と類似した漂白効果が得られる方法、すなわち酸素漂白時の粘度低下を抑制し、かつ十分な脱リグニンが行える方法である。さらに、彼らはこの前処理法を用いた無塩素(ECF)漂白を行い、吸着性有機塩素化合物(AOX)を塩素漂白時の 22 分の 1 にまで減少することができることを報告している。

一方、酸性条件下におけるクラフトパルプの処理として、Hosoya らのグループは pH を 1.2 前後に調整した希硫酸を用いる希硫酸漂白法を提案した¹⁶。この方法は粘度低下を抑制するために、硝酸塩および亜硝酸塩を添加する方法である。広葉樹未さらしクラフトパルプ(LUKP)をこの方法により処理した場合、アルカリ抽出後のパルプ粘度を 20cP に保ったまま、パルプのカップー価を 10 以下にまで下げることができると報告している²⁸。

さらに、池田²⁸ はヘキセンウロン酸の除去を目的とした酸処理法を提案した。また、具²⁹ は金属イオンの還元を目的とした酸処理法を提案している。

これまで述べたとおり、亜硝酸塩を添加した硝酸によるクラフトパルプの処理には、残留リグニンの除去ばかりでなく、酸素漂白時の粘度低下を抑制する効果も期待できる。

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

窒素酸化物によるパルプ化やパルプ漂白は古くから検討されてきた。それに伴って、窒

素酸化物とリグニンの反応も研究された。カバ材(Birch)およびトウヒ材(Spruce)のジオキサンリグニンを 70~100°Cにおいて亜硝酸塩を添加した塩酸(pH 1.0~2.0)を用いて処理した場合、反応生成物として少量のニトロ化合物やキノン化合物が同定されることを Bolker ら³⁰は報告している(Fig. 1-3)。また、側鎖を持たないリグニンモデル化合物モノマーは 4-ニトログアイアコールなどのニトロ化物を与えることが Bolker ら³⁰によって明らかにされた。

Sobolev³¹は 2.6N 硝酸と 4-メチルグアイアコールの反応を報告している(Fig. 1-4)。そのほかにも、二酸化窒素水溶液中のグアイアシルおよびベラトリルエチルカルビノールの反応が報告されている³² (Fig. 1-5)。より複雑なリグニンモデル化合物の反応は、バラ^{33, 34}による 1N 硝酸とリグニンモデル化合物ダイマーの反応しか報告されていない。

これらの反応は、硝酸のみまたは亜硝酸のみによるニトロ化や縮合反応である。活性種は硝酸の自己分解によって生成した NO^+ や NO_2^+ であり、リグニンに対するニトロ化剤の反応性は $\text{NO}_2^+ > \text{NO}_2^+\text{OH}_2 > \text{NO}_2^-\text{NO}_3 > \text{NO}_2^-\text{Ac} > \text{NO}_2^-\text{OH}$ とされている³²。

以上のように、リグニンと窒素酸化物の反応は芳香核のニトロ化とそれに引き続く酸化反応しか知られていない。側鎖の酸化反応、特に炭素間二重結合に特異的な酸化反応に関する論文は少ない。

3. 本研究の目的

社会の環境問題に関する関心が高まるにつれ、塩素系漂白剤の使用が制限され、クラフトパルプの無塩素漂白が検討されている。アルカリに安定なクラフトパルプ残留構造も、酸には比較的不安定な構造であるため、クラフトパルプを酸性条件下で処理することが残留構造を除去する有効な方法であると考えられる。しかし、酸加水分解に頼るだけでは十分な漂白効果が得られておらず、そこに酸化反応を組み入れる必要がある。

酸性条件下で作用する酸化剤として、酸素系および窒素酸化物系酸化剤がある。酸素系酸化剤であるオゾンによるクラフトパルプの漂白はすでに数多くの研究がある。

一方、窒素酸化物によるクラフトパルプの前処理には、酸素漂白時の粘度低下を抑制する効果があり、漂白薬剤と排液および排ガスの回収システムが確立されれば、窒素酸化物によるクラフトパルプの漂白は可能である。

また、亜硝酸によるリグニンの反応として、ニトロ化物やキノン系化合物をあたえることしか明らかにされておらず、さらにリグニンの単純なモデル化合物での反応しか明らかにされていない。

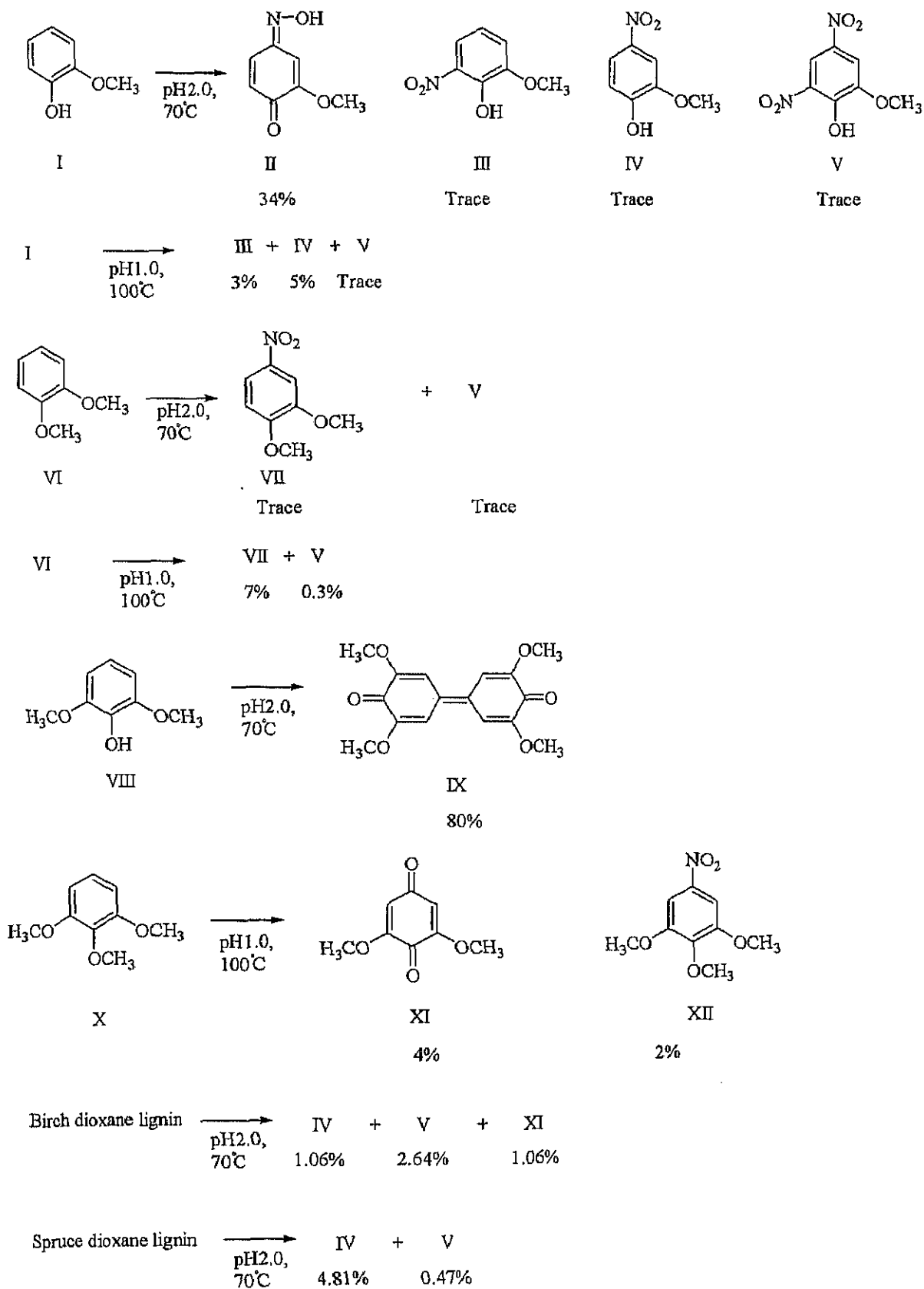


Fig. 1- 3. Reaction of birch and spruce dioxane lignin and lignin model compounds with nitrous acid.³⁰

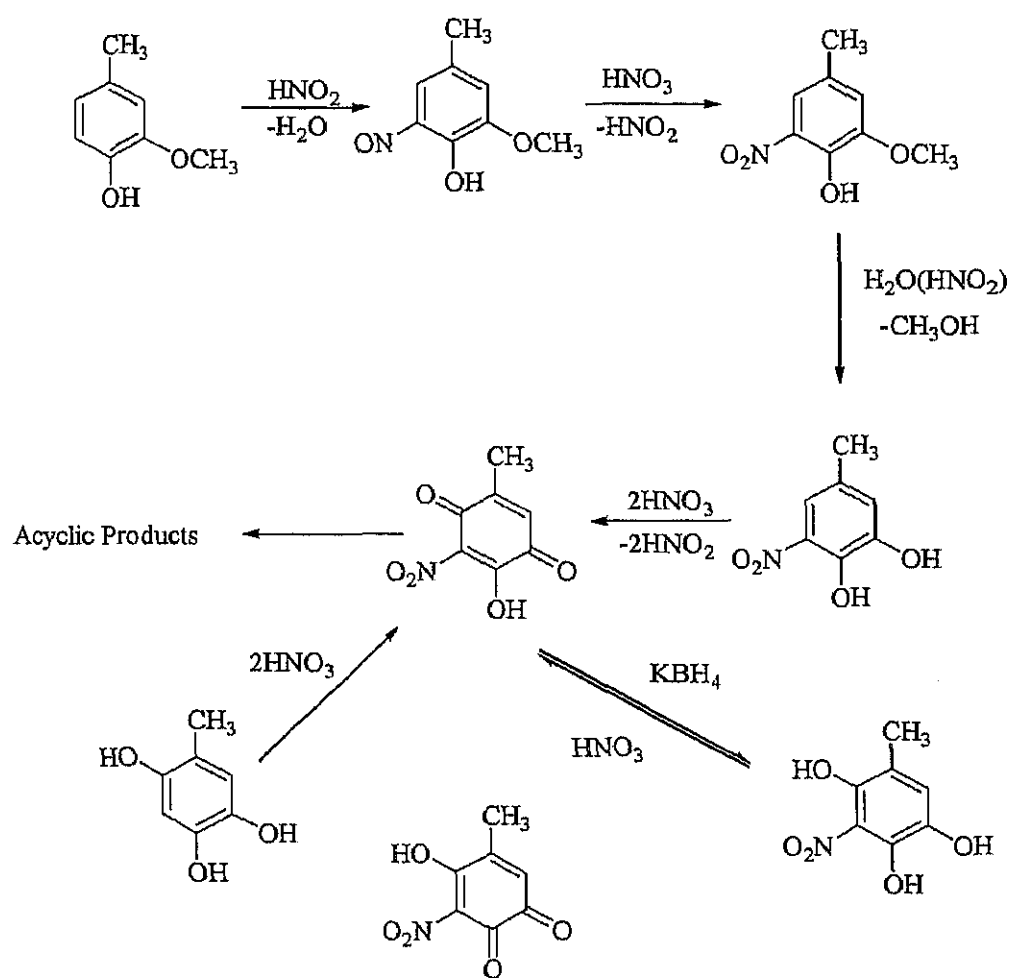


Fig. 1- 4. Reaction of 4-methylguaiacol with nitric acid.³¹

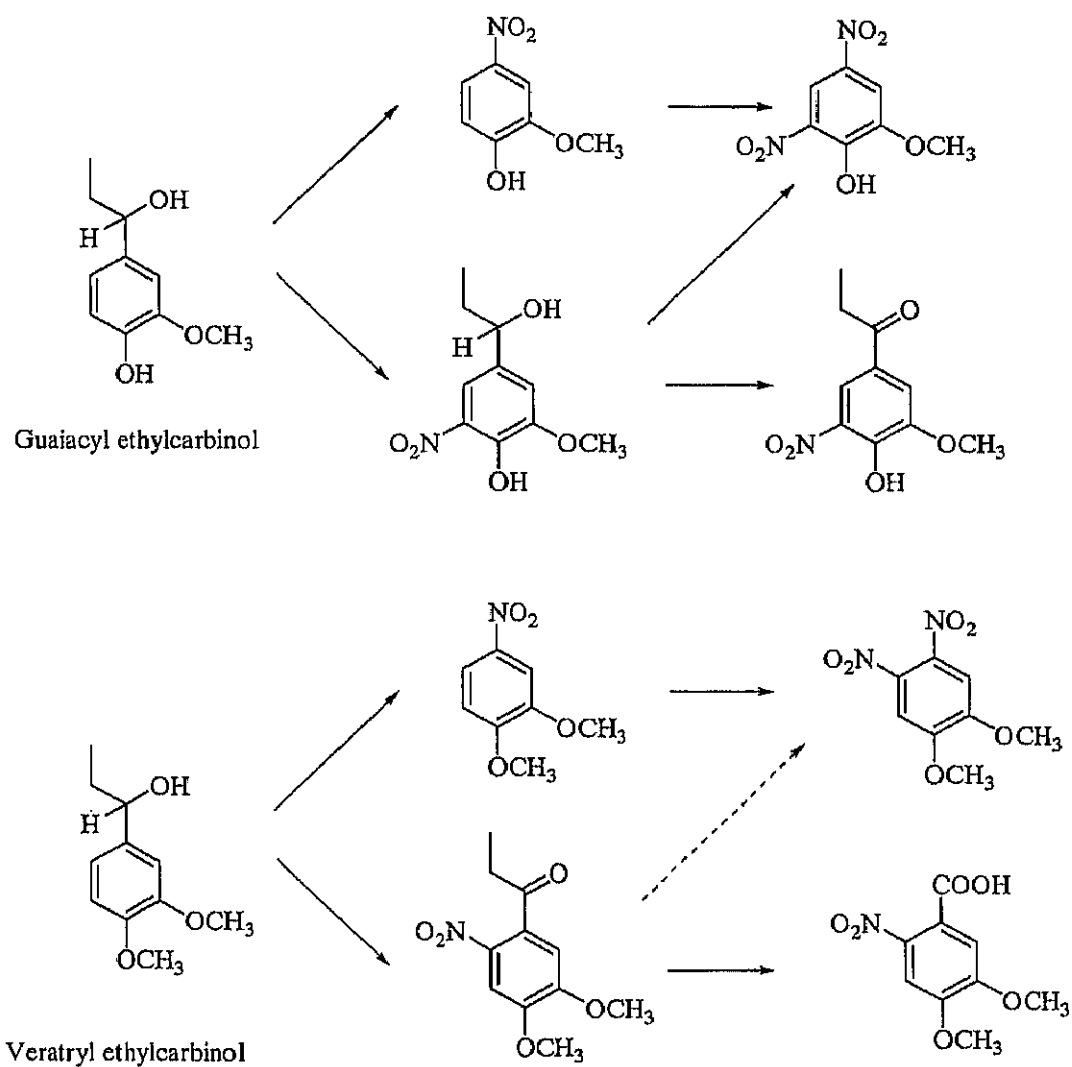


Fig. 1- 5. Nitration of guaiacyl ethylcarbinol and veratryl ethylcarbinol by nitrogen dioxide in water.³²

本研究ではまず、亜硝酸塩を添加した硝酸処理におけるリグニンの酸化反応機構、およびリグニンの分解挙動を解明することを目的とする。次に、その反応をクラフトパルプの無塩素漂白へ適用することを目的とする。なお、天然のリグニンや残存リグニン中に多く存在する β -O-4 型構造および β -5 型構造を現すリグニンモデル化合物を本研究では用いた。