

リグニンの単離及び単離リグニンの反応性(第1報)*

リグニン沈澱分離及び塩析について

福渡七郎・竹田貴美・宮崎親二郎 (林産製造学研究室)

Shichiro FUKUWATARI, Kimi TAKEDA and Shinziro MIYAZAKI

Reactivity of the Isolated Lignin (Part I)

Isolation of the Lignin by Precipitation and Salting-out

主要なリグニン資源としては、現在、溶液状の S.P 法リグニン、即ちリグニンスルホン酸、濃厚液状として K.P 法リグニン、即ちアルカリリグニンやチオリグニン、粉末状として、糖化リグニン、即ち塩酸リグニンや硫酸リグニンがあり、何れも日本として重要資源であるが、アルカリリグニンは戦後にその重要性をまし、糖化リグニンは近い将来に重要となる見込のあるものである。著者らは、アルカリリグニンの単離及びその反応性につき1940年頃より研究に着手したが、戦争のため久しく中絶の止むなきに至った。従って本報告は戦前の実験による部分が多い。

ソーダ法におけるリグニンの溶解はアルカリによる加水分解と考えられて来たが、この脱リグニン反応はソーダ法パルプ工業が80年の歴史をもつに拘らず、十分に明らかにされていない。実際、はげしいアルカリ処理によりリグニンは溶出し、溶出リグニンのもつOH基は増加していることが知られている。従ってアルカリリグニンはポリヒドロキシン化合物であると考えうる。アルカリリグニンの化学的反応性とその単離法との関係を明らかにすることを主な目的として本実験に着手した。

本文では、研究室でリグニンを抽出、または蒸解した液をリグニン溶液、或いは単に黒液といい、パルプ工場より送附された液をパルプ廃液または単に廃液として両者を区分した。またサルフェート法はソーダ法とともにアルカリ法として一括してとり扱っている。

1. 無機酸によるアルカリ法 リグニンの沈澱分離

リグニンの性質、または反応性を知るためには、先づ分離方法が問題となる。出来るだけ反応性の高いリグニンをえなければならぬ。そのために適当な沈澱剤を見出すこと、第二にはその分離を容易にする方法を研究す

ることを要する。沈澱剤としてまづ各種の有機、無機酸について実験を試みた。

実験 I-1 酸の種類、pH及び酸量との関係：ソーダ法シナノキ蒸解黒液(濃度14~25%、pH=10.4~12.6:比重1.04~1.07)の5ccに、 $\frac{1}{10}$ Nの無機酸、 H_2SO_4 又はHClを5~10cc加えると、pH=10.3~5.2の範囲では沈澱せず、酸15cc、pH=9.4~4.4の範囲でにごる。

酸25ccを加え、pH=6.1~3.2で沈澱をおこす。酸30cc以上、pH=5.0~2.6で強く沈澱し上澄する。且つ酸は H_2SO_4 でもHClでも同様で、酸の種類に関係せず、ただ酸の絶対量に関係した。

実験 I-2 濃度との関係：ソーダ法シナノキ黒液を2~4倍にうすめて、無機酸を加えると、酸(H_2SO_4 とHCl)の種類に関係せず、同一酸量で同一pHに達する。しかし、沈澱析出は原液の濃度に多少関係し、2倍稀釈液はpH=5.8にて沈澱を初め、4倍液では、おくれでpH5.0で初めた。pH3.6に達すると何れも完全に沈澱する。要するに沈澱を生じるのはpH=5~6の間で、稀釈しても酸の使用量は大きな差がない。pHの影響を更に詳しく見るため、温度をほぼ一定(11±1°C)に保ち、原液に対し $\frac{1}{10}$ Nの酸を10~15cc加えると、pH=6.08にてかすかににごり、4.7でやや強く、pH=3.9にて沈澱が初まる。pH2.8では沈澱速度が早く上澄液は透明となる。

実験 I-3 クラフト法パルプ廃液の場合：クラフトパルプN工場の廃液、比重 $d_{4}^{20}=1.322 \pm 0.001$ pH=12.95につき、硫酸及び塩析剤として芒硝を用いて沈澱せしめた結果、表1及び図1の結果を得、ソーダ法黒液とはほぼ同様の結果を得た。尚本工場は原料として広葉樹を主として用い、樹種は約20種に及び、これを混合蒸解している。

また表中の実験値は3回の平均値である。

* 1959年11.13.リグニン討論会(京都大学)にて発表。

表1. Kraft法廃液

No.	廃液 cc	IN-H ₂ SO ₄ cc	pH	沈澱物 g
1	5	50	1.30	1.244
2	5	40	1.80	1.240
3	5	30	3.20	1.237
4	5	25	4.00	1.234
5	5	20	4.80	1.200
6	5	15	6.35	1.165
7	5	14	7.10	1.140
8	5	12	9.05	0.560
9	5	10	10.60	0.074
10	5	5	11.45	0.021
対照	5	0	12.95	0

表2. Kraft法廃液

No.	廃液 cc	IN-H ₂ SO ₄ cc	pH	Na ₂ SO ₄ g	pH	沈澱物 g
1	5	50	1.30	0.1	1.50	1.245
2	5	40	1.80	0.1	2.10	1.241
3	5	30	3.20	0.1	3.45	1.234
4	5	25	4.00	0.1	4.20	1.212
5	5	20	4.80	0.1	5.30	1.170
6	5	15	6.35	0.1	6.70	1.093
7	5	14	7.10	0.1	8.80	0.975
8	5	12	9.05	0.1	9.70	0.825
9	5	10	10.60	0.1	9.90	0.737
10	5	5	11.45	0.1	10.95	0.048
対照	5	0	12.95	0	12.95	0

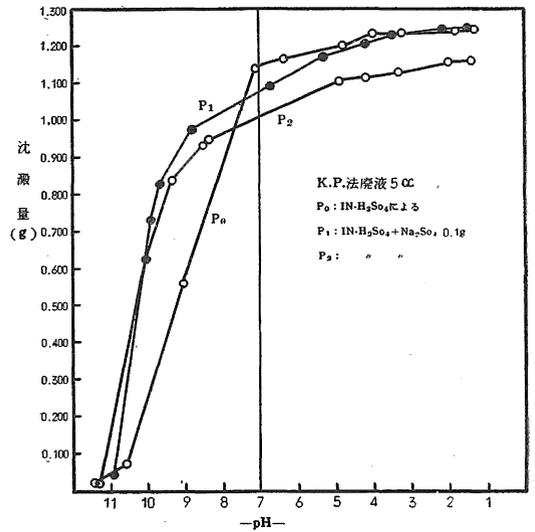
表3. Kraft法廃液

No.	廃液 cc	Na ₂ SO ₄ g	IN-H ₂ SO ₄ cc	pH	沈澱物 g
1	5	0.1	50	1.40	1.160
2	5	0.1	40	2.00	1.153
3	5	0.1	30	3.30	1.130
4	5	0.1	25	4.20	1.112
5	5	0.1	20	4.90	1.102
6	5	0.1	15	8.35	0.949
7	5	0.1	14	8.50	0.930
8	5	0.1	12	9.35	0.836
9	5	0.1	10	10.05	0.627
10	5	0.1	5	11.35	0.020
対照	5	0	0	12.95	0

2. 有機酸によるアルカリ法
リグニンの沈澱分離

蟻酸、醋酸、乳酸、蔞酸、酒石酸、クエン酸にてpH=2及びpH=3なる液を作り、之を廃液5ccに加えると無機酸と同じように分離し大差をみとめない。

第1図



得たるリグニンはエーテル及びアルコールに溶け、水に少し溶ける。pHと沈澱量との関係をグラフにえがくと、何れもpH=7.0より急激に沈澱を初め対数曲線を描き増して行き、pH=5.0附近より飽和曲線に入る。この曲線は各酸とも殆んど一致し、従ってリグニンの沈澱はpHによって決定せられ、有機酸の種類に関係しない。

3. サルファイト法パルプ廃液より
苛性ソーダによる沈澱分離

実験I-4: 比較のために、人絹用S.P法S工場の廃液、比重、 $d_4^{15} = 1.120 \pm 0.001$, pH=0.90につき、苛性ソーダ及び塩析剤として芒硝を用い、沈澱せしめた結果、表4~5及び図2の結果を得た。示された通りリグニンスルホン酸はアルカリに可溶であり、弱アルカリ(pH=9)に於て溶解度は極小値を示す。且つ芒硝は酸性側に於て効果を示す。しかし、溶解度の極小

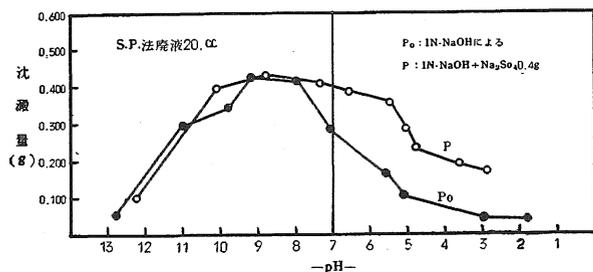
表4. Sulphite法廃液

No.	廃液 cc	IN-NaOH cc	pH	沈澱物 g
1	20	40	12.80	0.054
2	20	20	11.00	0.298
3	20	17	9.80	0.341
4	20	15	9.20	0.427
5	20	14	8.00	0.415
6	20	12	7.10	0.284
7	20	11	5.60	0.165
8	20	10	5.10	0.108
9	20	7	3.00	0.047
10	20	5	1.80	0.044
対照	20	0	0.90	0

表5. Sulphite法廃液

No.	廃液cc	Na ₂ SO ₄ g	IN-NaOH cc	pH	沈澱物 g
1	20	0.4	40	12.25	0.100
2	20	0.4	20	10.10	0.399
3	20	0.4	17	8.80	0.430
4	20	0.4	15	7.35	0.408
5	20	0.4	14	6.60	0.384
6	20	0.4	12	5.50	0.354
7	20	0.4	11	5.05	0.287
8	20	0.4	10	4.80	0.234
9	20	0.4	7	3.65	0.190
10	20	0.4	5	2.90	0.170
対照	20	0	0	0.90	0

第 2 図



点はあまり変化しない。尚本工場は主としてアカマツを原料に用いている。

4. 塩析剤による沈澱促進と塩析効果数

酸に依り沈澱を起させるとコロイド状となり、滷過等に依る分離がむづかしい。そこでCaCl₂, Na₂SO₄, NaCl, Pb(CH₃CO₂)₂等の塩類を用い、塩析の実験を試みた。

いま塩析剤を加えた場合の沈澱量をPとし、酸のみにより沈澱した量をP₀とすると、塩析効果により増加した沈澱量は、 $\Delta P = P - P_0$

また、塩析効果を表わす係数は、

$$K = \Delta P / P_0 = P / P_0 - 1$$

先ずサルフェート法カラマツ黒液5 ccについての実験結果は次の如くである。但し、黒液の比重は1.095, pHは13.60

a) 塩析剤を加えず単に $\frac{N}{10}$ を加えると、酸9 cc, pH=10.7でにごり初め、酸20cc, pH=6.0で沈澱が見られ、酸35cc, pH=4.1で上澄透明となる。

b) 実験I-5: CaCl₂, 1.5gを原液に加えて同様に実験すると、酸1 ccでpH=10.1となり沈澱が多い。酸15cc, pH 7.1まで同じ状態で塩析効果は可なり大きい。それ以上加えると効果は少くなる。

これらの数値Kを求めると、

pH=10.0~7.2の範囲では K=31.0~64.0

pH=7.1では K=35.0

pH≤6.0では K=0~1.9

即ち弱アルカリの範囲で塩析効果は最大である。

c) 実験I-6: Na₂SO₄, 1.5gを加え、同様に実験すると、pH=11.6迄は沈澱なく、pH=11.6より沈澱が出来、pH=10.7で少し出来、pH=9.3で重い沈澱が出来る。Kの値は

pH=11.6~11.2では K=2.7~6.8

pH=10.7~9.3では K=11.5~18.6

pH≤7.6では K≤0.2

即ちNa₂SO₄も弱アルカリで塩析効果は最大であるが、そのK.maxの値はCaCl₂より小さい。酸性側では効果は少ない。

実験I-7: 実験I-3に述べた通り、K.P法パルプ廃液に対するNa₂SO₄の塩析効果を調べると、

表1~3及び図1の通りである。即ち塩析効果は、中性(pH=7)において殆んど零となる。Kの値は、アルカリ側において急激に上昇するが、沈澱の増加量(P-P₀)の値は、pH=10付近で最大値を示めず。

表6. K.P法廃液のK値

pH	P ₀	P	P-P ₀	K=P/P ₀ -1
2	1.240	1.245	+0.005	+0.004
3	1.230	1.235	+0.005	+0.003
4	1.225	1.215	-0.010	-0.007
5	1.200	1.180	-0.020	-0.016
6	1.170	1.130	-0.040	-0.033
7	1.110	1.080	-0.030	-0.028
8	0.860	1.020	+0.120	+0.188
9	0.565	0.925	+0.360	+0.639
10	0.260	0.670	+0.400	+1.575
11	0.100	0.350	+0.250	+2.50

実験I-8: 実験I-4にて述べた通りS.P法パルプ廃液に対するNa₂SO₄の塩析効果を見るに、表4, 5, 図2の通りである。即ち塩析効果は弱アルカリ(pH=8)において殆んど零となるが、強アルカリ(pH=12)付近では再び溶解性を若干ましてくる。又Kの値はpH値が少くなる程急激に大きくなるが、沈澱量増加の最大点は、pH=5~6付近にある。

d) 実験I-9: NaCl, 1.5g加え、同様に実験すると、酸1 ccで少し沈澱し初める。Kの値は

pH=11.1~10.2の範囲で K=3.9~8.3

第 3 図

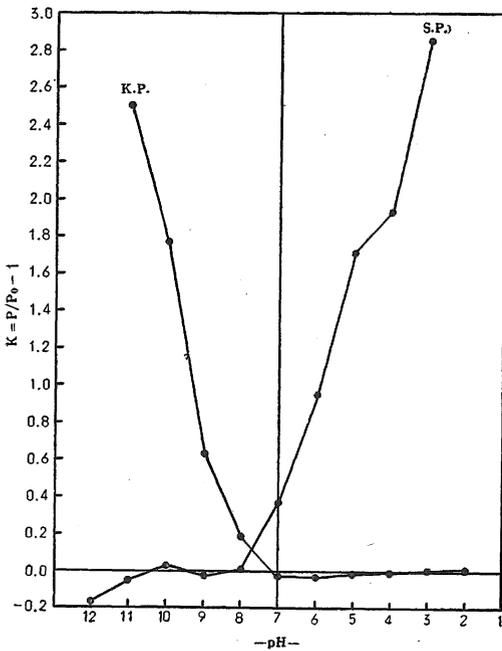


表 7. S. P 法廃液の K 値

pH	P ₀	P	P - P ₀	K = P/P ₀ - 1
3	0.042	0.162	+0.120	+2.857
4	0.070	0.205	+0.135	+1.928
5	0.105	0.285	+0.180	+1.714
6	0.185	0.360	+0.175	+0.946
7	0.285	0.390	+0.105	+0.368
8	0.410	0.415	+0.005	+0.012
9	0.425	0.420	-0.005	-0.024
10	0.375	0.385	+0.010	+0.026
11	0.285	0.270	-0.015	-0.053
12	0.155	0.130	-0.025	-0.162

pH=9.8~8.0では K=11.7~21.0 (極大)

pH≤6.8では K≤0.2

e) 実験 I-10: 醋酸鉛 Pb(CH₃CO₂)₂·3H₂O:

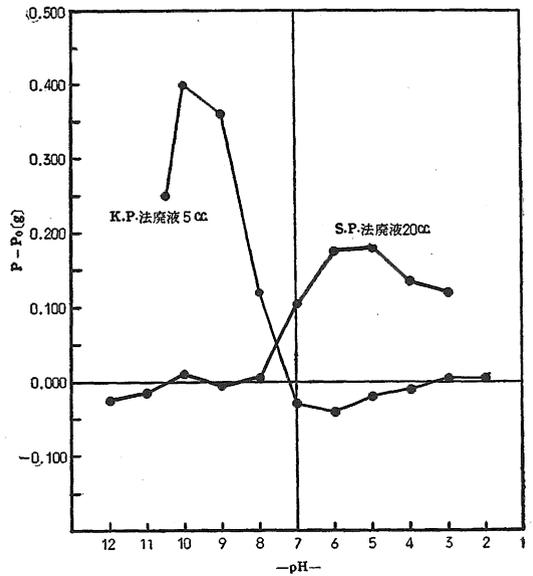
塩の使用量 0.25~1.37 g, 酸量 5~50cc の範囲で実験した結果, 原液 5 cc に対して塩 0.40~0.77 g で沈澱は促進せられるが, Na₂SO₄ を加えるとその効果は一層よい。

ソーダ法廃液では, Na₂SO₄, NaCl が沈澱を促進した。

5. pH—沈澱量曲線と塩析の影響

無機酸を加えた場合, サルフェート法カラマツ黒液に対しては, pH=7.8 附近より沈澱が初まり, pH=5.5 まで直線的に増加し, 以下飽和曲線に入る。有機酸の場合

第 4 図



もほぼ同様である。

この曲線に塩析剤を加えると非常に変化する。

先づサルフェート法黒液に対しては,

a) CaCl₂ を加えると, pH=12.5 で沈澱が多くなり, pH12.0 で極大, pH=6 で極小となる。

b) Na₂SO₄ を加えると, pH=12 より漸次に増加し, pH=9~7 まで急速にふえ, 以後の変化は少ない。

(第 1 図参照)

c) NaCl を加えると, pH=5 附近に極小を示めた。

次にソーダ法黒液に対し同様の実験を行うと,

a) CaCl₂ を加えた時は, pH の下ると共に沈澱は少なくなり, pH=5 で極小, 以後急激に増加し, pH=2.8 で極大を示し, その後やや下る。

b) Na₂SO₄ を用いると pH=3.5 まで漸次に増え, 以下は飽和曲線に入る。

要するにこれらの曲線は, pH による沈澱と塩による析出作用の複合した曲線とせられる。

亜硫酸法パルプ廃液に対しては, pH=9 附近を頂点とする極大曲線をえがくこと, 及び塩析剤として, 芒硝を加えた場合はアルカリ性側で影響が少く, 酸性側で著しく曲線を上昇せしめることは前述の通りである。(第 2 図参照)

6. 沈澱リグニンの分離と収率

実験 I-11: アルカリ側 2 例, 中性及び酸性側 2 例, 合計 5 例の pH 別沈澱を行い, 分離実験を行い, 収率を求めた。

沈澱分離法はソーダ法, サルフェート法黒液 500cc を過し, $N-H_2SO_4$ で所要の各pHとして Na_2SO_4 10. g を加え, 加熱沸騰せしめ, pHをはかり中性に近づくまで過洗滌し, 50°Cで5日間乾燥する。加えた酸量は250. ~500. cc, 塩析前のpH=10.2~1.5, 塩析後のpH=9.7~1.4, 沈澱量はソーダ法黒液 1.9~101.2 (g/L), クラフト法, 21.6~84.0 (g/L) である。pHと分離リグニン量の関係は次の通りである。尚この場合の蒸解条件は有効アルカリ量, クラフト法25%, ソーダ法22% (シラカンバ) 34% (カラマツ) である。

表8. ソーダ法ダブリヤ, カラマツパルプ黒液 (比重1.092 pH=13.25) の場合

1	pH	10.7	8.7	7.7	5.3	2.1
2	沈澱物	9.4	4.4	13.6	37.0	41.5
3	分離リグニン (g/L)	7.3	3.9	12.1	30.9	38.0
4	($\frac{\text{分離リグニン}}{\text{廃液全リグニン}}$) (%)	18.5	9.8	30.6	78.2	96.0
5	($\frac{\text{分離リグニン}}{\text{原木リグニン}}$) (%)	10.3	5.2	17.0	43.3	53.3
6	リグニン純度	78.0	89.0	90.0	84.0	91.0

この実験によればpHは低い程, 収率はよく, pH=2でほぼ完全に分離できる。純度はpHによる差が少く, 大体90%である。但し純度とは硫酸リグニンとして定量したる値に対する%で示す。原木の含有リグニンに対するリグニン得率は53%である。

表9. サルフェート法ダブリヤ, カラマツ黒液 (比重=1.095 pH=13.60) の場合

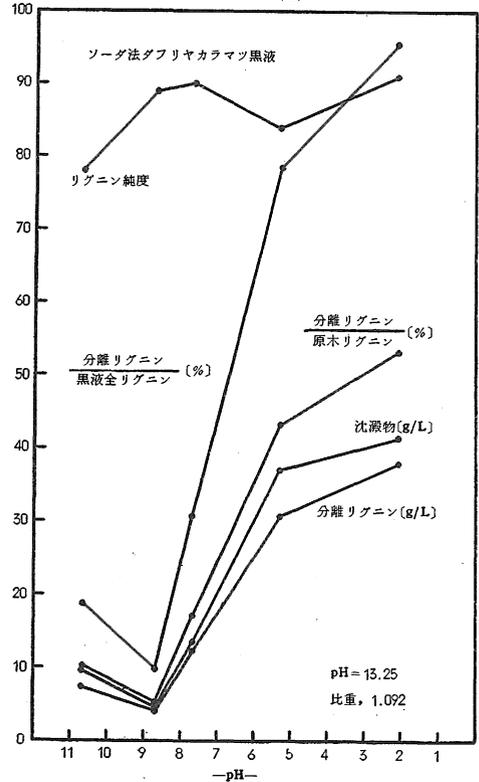
1	pH	10.7	8.9	7.4	6.2	3.0
2	沈澱物 (g/L)	1.8	20.3	25.6	31.5	46.4
3	分離リグニン (g/L)	1.5	18.2	21.5	27.6	37.5
4	($\frac{\text{分離リグニン}}{\text{廃液全リグニン}}$) (%)	3.5	42.2	49.8	64.0	87.1
5	($\frac{\text{分離リグニン}}{\text{原木リグニン}}$) (%)	10.3	15.2	17.0	63.4	53.2
6	リグニン純度	84.0	89.0	84.0	87.0	81.0

クラフト法黒液に於てもソーダ法黒液とほぼ同様の結果をえた。

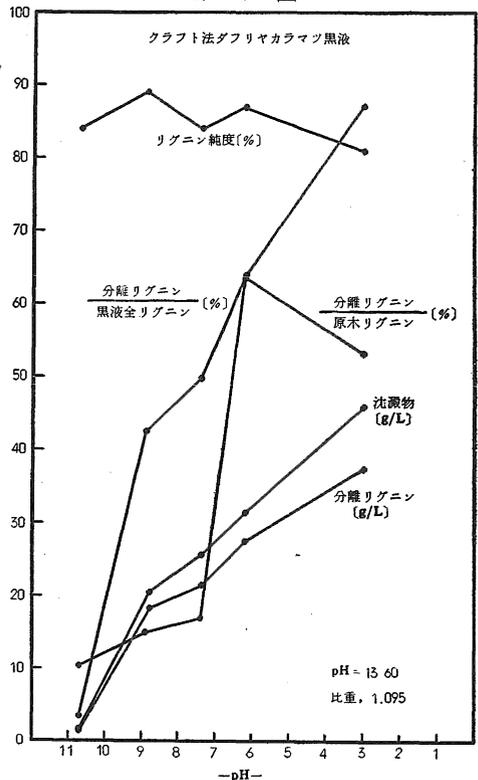
表10. ソーダ法コウアンシラカンバ黒液 (比重=1.055) の場合

1	pH	10.6	8.8	7.2	6.65	2.4
2	沈澱物 (g/L)	6.0	14.0	12.5	18.5	31.5
3	($\frac{\text{分離リグニン}}{\text{廃液リグニン}}$) (%)	1.7	46.3	42.0	61.7	103.0
4	($\frac{\text{分離リグニン}}{\text{原木リグニン}}$) (%)	7.4	19.7	17.9	26.8	44.0

第5図



第6図



広葉樹シラカンバの場合も針葉樹カラマツの場合に比して収率は大差は認められない。要するに沈澱物の量はpHに逆比例し、中性で約50.%, pH=2附近でほぼ100. %分離する。

7. 単離リグニンの性質及び反応性

サルフェート法黒液を原料としアルカリ側、中性、及び酸性側にて合計る例につきやや多数にリグニンを分離して分析し、特に後二者、即ち中性沈澱リグニン及び強酸性沈澱リグニンについては、フェノール及びアニリンとの反応性につき実験した。触媒として酸、アルカリ、塩類等について実験を行い、一定の条件の下で反応せしめて硬化物質をえた。詳細は次報に譲る。勿論この方面に関係しても最近まで多くの研究が²⁻⁵⁾つづけられていることは申すまでもないが、研究はむしろ今後の分野に属する。

最後に、本研究に用いた工場廃液を送っていただいた日本パルプ米子工場、及び山陽パルプ江津工場に御礼を申し上げます。

文 献

1. 福渡七郎：リグニン樹脂：合板製造に関する研究，1955. P. 58
2. Erico Crepez u. Marino Bertolini：“Plastiche Massen aus Lignin”：Kunststoffe, 1941. (2)45
3. 八浜義和及び協同研究者：合成樹脂原料としてのリグニン，工化，52 (1949) P. 306; 53 (1950) P. 365
4. F. E. Brauns; Chemistry of Lignin, 1952. p. 497 “The Phenolysis of Lignin”
5. 石川久雄；LigninのPhenol化について 昭.34. 愛媛大学紀要 4巻 No. 1

Summary

The alkali lignins have been precipitated with the anorganic acids (sulphuric acid and hydrochloric acid) and with the some organic acids (formic, acetic, lactic, oxalic, tartaric, citric acid), as well as the lignosulphonic acid with caustic soda. On these cases, the effects of the hydrogen-ion concentrations and the salting-out effects of the some salts (CaCl₂, Na₂SO₄, NaCl, Pb (CH₃CO)₂ · 3H₂O) were researched. On the reactivity of these alkali lignins with phenol and anilin will be reported in the following reports.

第 7 図

