

濃硫酸法木材加水分解ざんさリグニンを利用したリグニン系樹脂製造試験結果について(2)

- 精製及び活性化 -

森 滋*

試験結果及び考察

前号で述べた試験計画及び試験装置によって行った基礎及び装置試験結果のうち、今回は前半の工程に属するものについて述べる。即ち

1. 原料リグニンの精製
2. 精製リグニンの活性化(アルカリ分解)

1. 原料リグニンの精製

A 基礎試験

i) 原料リグニスラリーの沈降, ろ過

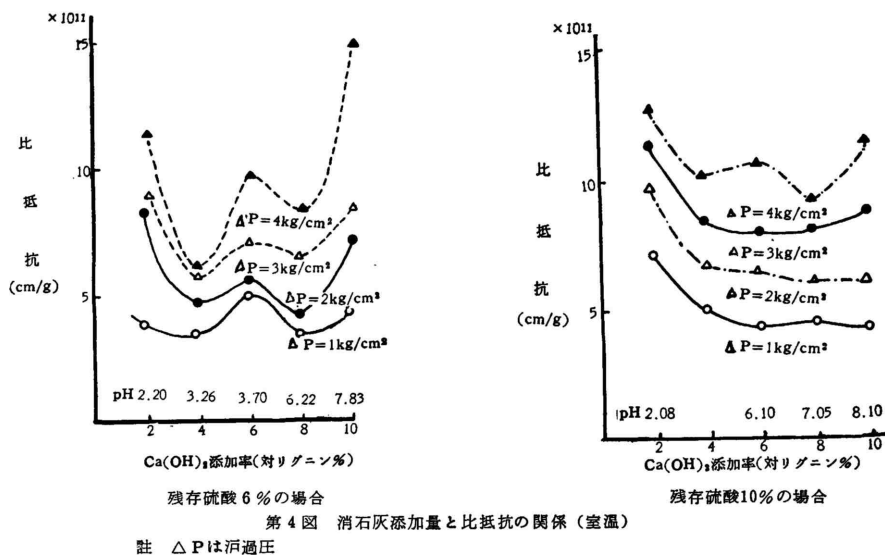
原料リグニンを水中に懸濁させてリグニスラリーとし、これを試料として回分沈降試験, ノズル式(連続排出色)及び小型フィルタープレスによる恒圧ろ過試験を行い、回分沈降曲線, スラリー濃度, ろ液のpH, 比抵抗及びろ滓の圧縮指数を求めた。

その結果原料リグニンの沈降速度は極めて遅くまた

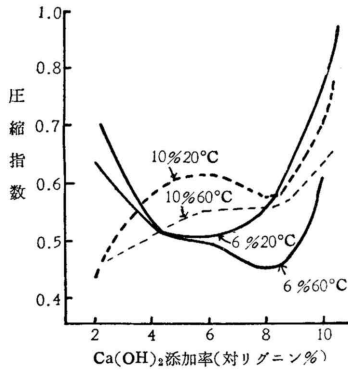
pHの上昇に伴ってろ過抵抗が急激に増大してろ過が著しく困難であることを知った。たゞ遠心沈降法による場合、収率90%で固形分濃度15~25%(後の活性化における液比から考えてこの程度の濃度で十分)のリグニスラリーを得ることが可能になったが、これも多量に処理するとノズル閉塞等の問題があり工業化の場合難点が多いと予測された。

その後ろ過助剤として適量の消石灰を添加するとろ過が極めて容易となることを発見、そのうえこれは硫酸の中和にも役立つところから消石灰添加による恒圧ろ過試験を実施し、前記各物性値との比較検討を行った。それによると例えばろ過の比抵抗では無添加の場合に比し約 $1/10$ に低下することが明らかになったので、原料リグニンの精製にはろ過助剤として消石灰を添加して加圧ろ過するのが最も適当と認めた。

参考までに原料リグニスラリー(固形分濃度3%)



* 研究担当者: 森滋, 布村昭夫, 阿部勲, 北村維朗, 峯村伸哉, 斉藤勝, 朝倉孝之, 窪田実, 新納守, 鈴木弘



第5図 消石灰添加による圧縮指数の変化

に対する消石灰添加量と比抵抗との関係を測定した結果の一例を第4図に、また圧縮指数との関係を第5図に示す。

ii) 前処理条件とリグニンペーストの物性変化

前処理条件即ち活性化前のリグニンペースト(リグニンスラリーにアルカリを添加したものをいう)の調製条件とその物性変化を検討した。即ちアルカリ(苛性ソーダ)添加率、液比、処理温度及び処理時間と、得られたリグニンペーストの比重、粘度及び不溶解分の変化を測定した。

これは後述の連続活性化を行う場合、それに必要な連続送液装置の仕様及び運転条件をきめるための基礎資料であるから省略する。

B 装置試験

基礎試験から原料リグニンの精製には消石灰が過助剤として極めて効果的であること認めたので、この方法による装置試験結果について述べる。

試験は基礎試験と同様固形分濃度3%の原料リグニンスラリーに対し消石灰添加量を変えて恒圧ろ過試験を行い、各物性値を比較検討した。(使用したフィルタープレスの仕様は巾760mm、高さ1140mm、全長3000mm; 760mm×860mm・サイズの木製ろ枠及びろ板12組のもので、ろ布は基礎試験と同様テピロン20番を用う)

その結果基礎試験とほぼ一致し、基礎試験結果を十

分再現し得ることを確認した。

2. 精製リグニンの活性化

消石灰が過助剤として効果のあることを発見したのは、昭和38年度後期であったので、本項で述べる一連の基礎及び装置試験に供した精製リグニン(以下単にリグニンという)は消石灰を添加せず傾斜及び加圧ろ過を繰り返して精製したものである。(但し連続運転試験時のみ異なる)

A 基礎試験

i) 活性化条件と活性化液の諸性質

供試リグニンは前記方法で精製したものを乾燥粉碎し、さらにタイラーの100メッシュ標準篩で篩ったものでありその性状は下記の通り。(樹種シラカバ)

- (イ) 含水率1.28%
- (ロ) 篩分粒度

~100mesh	0%
100~150 "	4.9%
150~200 "	6.0%
200~ "	89.2%
合 計	100.1%

- (ハ) 灰分 1.12%
- (ニ) 硫黄 0.27% (H₂SO₄として0.83%)

- (ホ) アルベン(1:2)抽出物 27.44%
- (ヘ) アセトン抽出物 24.99%
- (ト) 72%H₂SO₄不溶物 87.65%
- (チ) 全糖分 0.49%
- (リ) メトオキシル基 14.62%
- (ヌ) 全水酸基 8.49%

(1) 試験方法

活性化試験には内容4.5lの回転式(1.3r.p.m)ステンレス製オートクレープを使用し、試料300~400gをアルカリ(苛性ソーダ)液とともに装入して各種条件下で加熱反応させた。試験条件としては第2表に示す如くアルカリ添加率など4要因をとりあげL₁₆(2¹⁵)直交配列表を適用して行った。

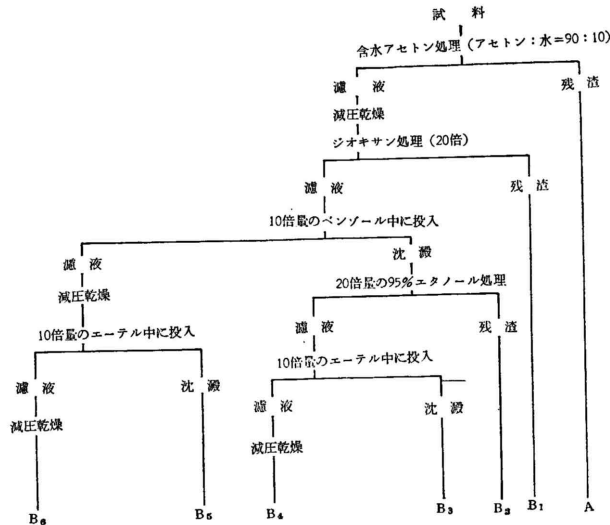
活性化条件と活性化リグニン液の物性及び組成との関係を明らかにする為、活性化リグニン液の全固形分比重、粘度、不溶解分、リグニン酸(前号で説明)及

第2表 要 因

要 因	水 準			
	1	2	3	4
A アルカリ添加率(対リグニン%)	10	20	30	40
B 反 応 温 度 (°C)	160	180		
C 液 比	1 : 6 : 1 : 8			
D 反 応 時 間 (hrs)	2	4		

ここで液比は 試料量 : アルカリ液量の比

びエーテル抽出物の測定を行った。また得られた活性化リグニンの分解程度をさらによく知るため、リグニン酸を第6図に示す分別法に従い分子量を異にする各フラクションに分別定量した。



第6図 リグニン酸の溶剤分別法

(註) 各分別フラクションの分子量測定結果は次の如し

区 分	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	B ₆
分 子 量	8000前後	700~800	400~450	350~400	250~300

(2) 試験結果

得られた結果を要約すると次の如くである。

イ) とりあげた活性化の4要因中アルカリ添加率の影響が最も大きく反応温度がこれに次いでいる。これらに比し反応時間及び液比の効果は小さい。但し反応時間については昇温に長時間(2~2時間20分)を要したことを考慮する必要がある。

ロ) 不溶解分及びリグニン酸の測定はリグニンの分解程度を知る重要な指標であり、これらの分析値から考えるとアルカリ添加率は少なくとも20% (対リグニン) 以上が必要であり、反応温度は180の方が望ましい。

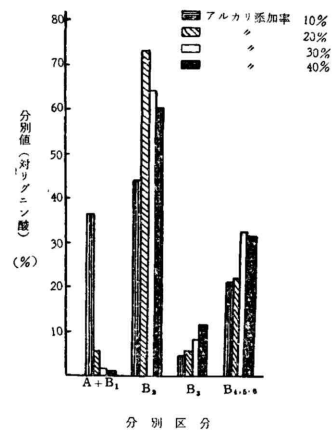
ハ) リグニン酸の有機溶剤分別試験からリグニン酸の組成は一様でなくこれらの組成を検討した結果、本試験範囲ではアルカリ添加率30%、反応温度180で分解がほぼ限界に達すると考えてよい。

ニ) エーテル抽出物(リグニン酸分離時の酸性上澄液について)も上記条件で殆んど限界となり、リグニンに対し5.65±0.57%の抽出物を得た。以上の結果より活性化条件としてはアルカリ添加率20~30% (対リグニン)、液比1:6、反応温度180、反応時間2時間が適当と認めた。

なお参考までに有機溶剤分別値の対リグニン酸ヒストグラムと各分別値の変動原因となるアルカリ添加率及び反応温度に対する実測値の平均値を第7図及び第3表に示す。

ii) 活性化における粒度及び昇温時間の影響

これは後述の装置試験ではリグニンを乾燥粉碎及び篩分けの操作をしないでリ



第7図 分別値のヒストグラム (対リグニン酸%)

第3表 各活性化条件に対する平均値(対試料リグニン%)

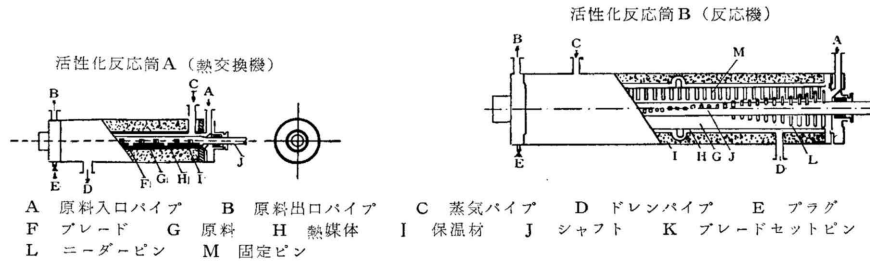
区分	反応温度 (°C)	アルカリ添加率 (%)				
		0*	10	20	30	40
不溶解分	160		51.78	14.81	5.52	4.83
A + B ₁	180	61.26	49.77	6.84	4.72	5.68
	160		28.41	57.61	55.23	52.22
B ₂	180	17.53	27.34	58.66	47.10	43.95
	160		2.78	5.39	6.62	8.91
B ₃	180	2.76	2.92	3.02	6.20	9.28
	160		14.11	13.11	24.29	21.14
B _{4,5,6}	180	20.62	12.62	20.68	26.97	28.60
	160					

* アルカリ活性化前試料リグニンの分別値

グニンペーストにする。また前項の試験では所定反応温度(180)に達するまでに相当の時間を要するが、試験装置では極めて短時間に到達する。これら条件の差異による影響を予め明らかにしておく必要があつて実施したものであるが、後述の如く装置試験では直接物性値に影響がなかつたので結果の説明を省略する。

B 装置試験

乾燥しないリグニンに対しアルカリ添加率を20%及び30%(対リグニン固形分)、液比

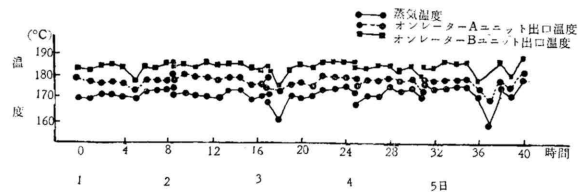


第8図 活性化反応筒の構造略図

1:6に限定して調製したリグニンペーストを、連続的に第8図に示した構造の活性化反応筒A, B(オンレーター)に圧送して連続活性化試験を行った。この場合の反応温度は180に限定し(実測反応温度175前後)反応時間(反応筒における滞留時間)を1~4時間に変えて行った。

かくして得られた各活性化リグニンの物性値を前記基礎試験のものと比較した結果殆んど同一であり、基礎試験結果を十分再現し得ることを確認した。なお装置試験における供試リグニンは基礎試験のものに比し粗大粒子が多くかつ昇温時間も極めて短時間(数分)であるにもかかわらずこのような結果が得られたのは活性化反応装置の攪拌効果が極めて大きいためである。

最後にこの連続活性化試験装置を定常運転時間8時間/日(全運転時間12~13時間/日)として5日間の連



第9図 温度推移

続運転試験を行った結果、ほぼ管理限界内で活性化し得ることも確認した。この場合の供試リグニンはさきの消石灰添加(対原料リグニン6%)による水洗り過後(固形分濃度約40%)、チョッパーミルで粉砕したものであつて、活性化条件は液比1:6、アルカリ添加率30%、反応時間3時間とした。なお変動の大きい反応温度については、運転中測定した蒸気温度、反応筒A及びBの出口温度の推移を第9図に示すから参考にされたい。

- 林産試 林産化学部長 -