

## リグニン利用の現状と二三の動向

布 村 昭 夫

リグニンは木材を構成する主成分の一つとして、樹種にかかわらずセルロースに次いで多く含まれる主要成分であることは誰しも疑う余地がない。然も、リグニンは木材中においてその細胞第1次膜および第2次膜との中間層に存在して細胞を構成し、これらに存在するセルロースおよびヘミセルロース等の繊維素の接着的役割を果していることは古くから知られている。

然し乍ら、樹木の生長につれて如何なる状態で形成されてゆくかということ、大別して針葉材リグニンの天然の化学構造がどうであるかなどを最終的に結論づけるまでこれらの研究が完成されていない。このことは天然リグニン構造が多岐であり且つ不安定な要素を多く持っているに過ぎない多くの研究者の努力にもかかわらずそのベールを開かないためであろう。リグニン利用の見地からは必ずしもこれらを充分知り尽くす必要のないことのように思えるが、目的とする化学処理（反応）がどの様に進行し、それがどの程度目的を達し得たかを確認するためには、出発物質であるリグニン構造とその状態が不明であっては決め手を欠くことになり象の脊中をさぐる様な後味の悪いことに終ることが多い。従って化学処理という釜の中で煮込んでしまえば大同小異であろうという大雑把な考えは成行的であり、利用研究といえども時にはキメ細い基礎研究を必要とし変幻自在な研究の積重ねが必要となる。これまでの利用研究もこの様なことから、実際研究と基礎研究が幅広く交錯しており、1964年における主なリグニン研究230の約3割が多種の利用研究<sup>1)</sup> 成果であるが、その詳細を紹介することを省略し最近の二三の総括的な報告からその概要を拾い上げてみたい。一般の木材工業関係者の参考になれば幸いである。

### 1. パルプ工業と廃液リグニン

パルプの生産方式には化学的方法（KP，SP等）半化学的方法（SCP，CGP）機械的方法（GP）があり、我国の種類別パルプ生産量<sup>2)</sup> は次の通りである。

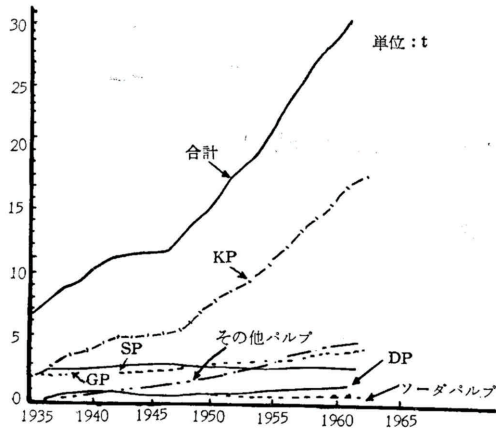
米国における各種パルプ生産能力の推移<sup>3)</sup> は第1図の通りである。

これらからみて、我国ばかりでなく生産量第一を誇る米国においてもSP生産量が減少又は停滞し、KP生産が極めて急速に伸びつゝある。このことは従来用いられなかった広葉樹を原料としたKP法によるパルプ化製造技術の進歩によるためで我国においては針葉の比が1：1、米国においても7：4程度であり近い将来は逆になると云われている。

これらのパルプ生産に伴って副生するリグニンは夫々のパルプ化法に基づきリグニンを木材中から溶出させるため、その際の化学処理によって夫々天然リグニンと異なった状態で廃液中に排出されて来ることは勿論であるが、一部は二次的変化をするため物理的にも化学的にも種々様々な内容

第1表 我国の種類別パルプ生産量 単位：t

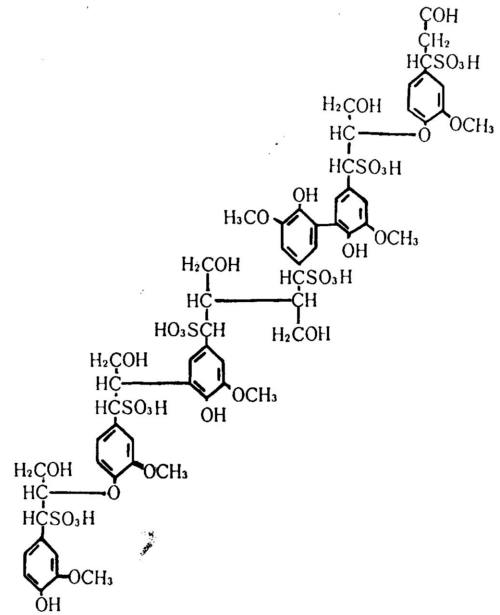
種 類		年	1959	1961	1963
亜硫酸	パルプ (S P)		853,930	806,604	725,897
クラフト	パルプ (K P)		1,013,044	1,836,898	2,197,102
アルカリ	パルプ (A P)		18,774	17,863	9,840
セミケミカル	パルプ (S C P)		178,816	231,716	233,116
ケミグラウンド	パルプ (C G P)		54,095	279,253	496,936
碎木	パルプ (G P)		857,920	922,290	891,291
その他			25,516	32,009	22,908
計			3,002,014	4,126,633	4,577,085



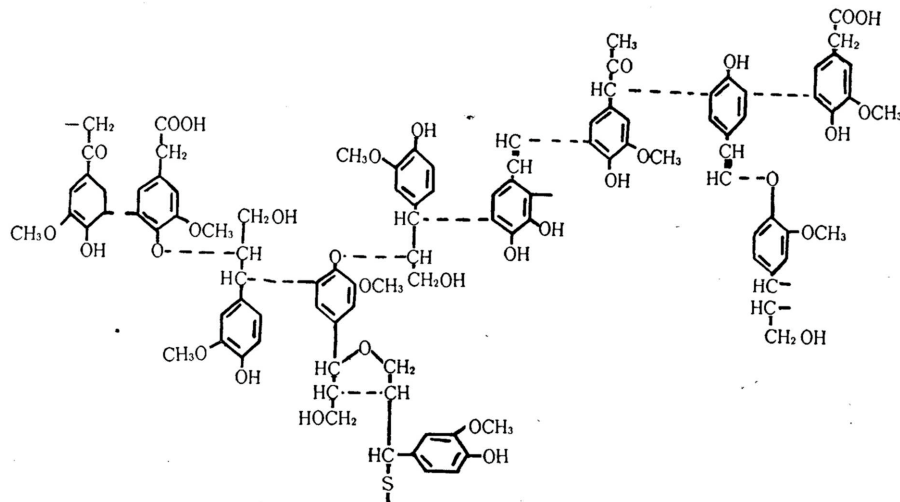
第1図 米国における各種パルプ生産能力の推移

となる。現在考えられているパルプリグニンの化学構造は第2, 3図に示す様に複雑な不規則高分子体であり一般にKPリグニンは比較的分子量(分子量700~2,000)であるが, SPリグニンはより大きく(4,000~350,000)更に酸加水分解リグニンは酸縮合のためもっと巨大分子と云われている。然し乍ら我々の扱った硫酸加水分解リグニン中には400~20,000程度のものが40%近くあり何れの場合も可成り広範囲に亘った分布をもつと考えられる。このことは次に述べるパルプ廃液リグニン利用の点でリグニン分離を困難にさせ, 利用工業の経済性をなくしている大きな理由である。これら排出されるパルプリグニンのうち産業公害と

直接関係あるSPリグニン量はパルプ収率から推定してパルプ生産量と略同量排出される有機質の半量と仮定すれば約30万tに達する。この他現在濃縮燃焼し熱及び薬剤回収を行なっているKP廃液もその附加価値以上にメリットある利用性が生まれたと仮定すると現在のパルプ生産量で利用出来るリグニン量は150万tに達する。勿論この量は固形分含量の高い黒液に始まって稀薄な晒廃液に至るパルプ製造の全工程で排出され



第2図 亜硫酸パルプリグニンの化学構造4)



第3図 クラフトリグニンの構造

る量であるから、経済的に回収利用困難なものも含んだ数字である。然し乍ら、潜在資源として考えた場合現在の花形産業であるプラスチック工業原料として石油、石炭化学工業から産出される芳香族化合物<sup>6)</sup>の昭和37年生産量36万t(石油系18万t,石炭系18万t)昭和40年推定生産量63万t(石油系36万t,石炭系27万t)の数字からみてこれに比肩出来る芳香族を供給しうる可能性が充分ある点、決して忽に出来ない天然資源といえる。

尚参考のために1962年道内パルプ工場におけるパルプ原木消費量と廃水量を挙げれば次の通りである。

第2表 道内パルプ工場の原木処理量と廃水量\*(1962)

会社名 (五十音順)	原木処理量 (t/年)	製造品目	廃水量 (t/日)
王子製紙	950,000	新聞, 更紙他	270,000
北日本製紙	110,000	上質, 包装紙他	54,000
北見パルプ	29,000	中芯原紙	11,000
国策パルプ	477,000	上質, 新聞, 包装, 板紙, DP, KP, SP	254,000
十条製紙	193,000	新聞紙, SP	93,000
本州製紙	645,000	段ボール用ライナー, 中芯紙	113,000
大昭和製紙	191,000	段ボール, 新聞, 板紙 KP, CGP	210,000
計 (t/年)	2,595,000	1,600,000(推定)	33,000,000(推定)

\*道企画部調査資料による

## 2. 廃液リグニン利用の現況<sup>7)8)9)</sup>

### A. 亜硫酸パルプ(SP)リグニン

木材チップを酸性亜硫酸塩(大部分はカルシウム塩  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ )と亜硫酸の混液で130~145℃, 6~8kg/cm<sup>2</sup>, 10~12時間蒸煮し木材中のリグニンをリグニンスルホン酸塩として溶出せしめるSP法は古くから開発されたパルプ化法であるため廃液中に溶出するリグニンに関する利用研究も多く、特許の数も膨大な数であるがSP廃液全量を処理するのに適する工業的利用法は確立されていない。従って我国においても年間70~80万tに達するSP廃液のうち何らかの形で利用又は処理されているものは約20万t程度であり他は河川に放流されているといわれている。

このことは蒸解薬剤である  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  が比較的安価であるため経済的的要求度が小さく且つカルシウム塩

であるため濃縮時にスケールトラブルを起すと同時に腐蝕性の亜硫酸ガスを発生する等の点からKP廃液の場合の如く廃液を濃縮燃焼し薬液及び熱量を回収することが一般的であると趣を異にしている。

### i) 廃液組成および性状

第3表 SP廃液組成(対固形分)

成分	材種	N材	L材
リグニンスルホン酸		50~55	35~45
六炭糖類		16~20	3~5
五炭糖類		3~5	15~20
糖スルホン酸		15~20	15~20
有機酸, フルフラール		2~4	10~15
無機酸, 灰分		5~10	5~10

SP廃液の組成は第3表の通りでありその主成分はリグニンスルホン酸塩と糖類である。従ってその利用研究もこれら主成分の利用が中心となっている。

SP廃液は普通固形分濃度13%前後の水溶液で可成り遊離亜硫酸(1~4%)を含むためpH1~3の酸性を示すと共に強い刺激臭を有しリグニンスルホン酸により強い褐色を呈している。

### ii) 廃液の回収, 分離

SP廃液中に含まれる有機物を利用するためには前記稀薄液を濃縮する必要があると同時に利用上性質を異にする糖分とリグニンスルホン酸分を分別することが望ましい。

このため一般にリグニンスルホン酸塩の分離法として行われている方法は

#### 1) 石灰による3段沈澱法であるHoward法

があるがこの方法ではリグニンの一部に脱スルホン化がおき分散性が向上するといわれている。この他

#### 2) 有機アミンによるリグニンスルホン酸抽出法

#### 3) 高分子ポリカチオンによるリグニンスルホン酸の沈澱法(興国人絹パルプ)

#### 4) イオン交換樹脂による吸着分離法

があるが必ずしも工業化されるに至っていない。一方糖類の分離法としては

#### 1) 醱酵法が最も多くアルコール醱酵により糖類を

回収利用すると共に残部の濃縮された45～70%濃度のリグニンスルホン酸はセメント分散剤、バニリン製造に利用される。

2) アルカリ処理によって糖を分解する方法があるがリグニンスルホン酸濃度は上らない欠点がある。しかしこの場合一部脱スルホン化が起き分散性が向上する。

3) 廃液リグニンの利用

iii) その他、塩素による酸化、アルコールによる糖抽出法があるが実用化されていない。

はじめに述べた様にSP廃液リグニンの利用研究は古くから行なわれており、工業的に利用されているものも少なくない。それらを分類すれば第4表の通りである。

第4表 SP廃液の利用

物理的利用 (リグニン)	粘結剤, 分散剤, 土壌改良剤, 道路舗装剤, 金属精錬助剤, 乳化剤, 洗浄剤等
化学的利用 (リグニン)	バニリン, 合成樹脂, なめし剤, ポイラースケール防止剤 (合成繊維, 化学薬品) 等
酵素的利用 (糖類)	エチルアルコール, 酵母, 核酸 (アセトン, グタノール, 乳酸, プロピオン酸等) 等
その他	燃料用

( )内は工業的利用未確定なもの

1) 物理的利用

リグニンスルホン酸塩は高濃度になると粘性が高くなり乾燥により固化するので粘結剤として用いられるが色、臭および吸湿性のため用途が限られ練炭用、窯業用、粉鉱精錬用の一部に粘結剤として用いられている。また、この吸湿性を利用して道路簡易舗装および防塵剤、土壌改良剤、安定剤として諸外国でも用いられている。クロム塩が耐水性に優れるとされSP廃液と重クロム酸ソーダを混用して凍結防止に用いている例(ドイツ)もある。

また、リグニンスルホン酸は親水基を有するためその粒子は極めて良く分散する。従ってセメント、染料、顔料等の固体粒子がリグニン粒子に吸着されて分散すると同時にリグニンスルホン酸粒子の負荷電により夫々の固体粒子が電気的反撥力を帯び増々分散する性質を利用してセメント、コンクリート分散剤、農薬、染料、顔料の分散安定剤として用いられるほか、

水中での固体粒子の分散に基づくスラリー粘度の低下を利用して石油井掘さく剤として用いられている。我が国でもこれらの用途が最も多い。

2) 化学的利用

リグニンスルホン酸直接の利用としてこれに含まれるスルホン基および水酸基と蛋白との結合力を利用して皮革の脱蛋白用タンニン代替品として使用されその改良研究が可成りなされている。

分解生成物の利用としては食品香料としてのバニリン(10%NaOHによる)の製造は50～60t/年行なわれているがこれをKMnO<sub>4</sub>その他で酸化してバニリン酸を経てポリエステル繊維を製造する試みは中規模試験で中止されている。また水素化分解によるクレゾール、フェノール、カテコール類の生成を目的とする所謂リグニン液化も可成り高収率化されたがこれ等の分離精製等の問題から未だ工業化されていない。

この他リグニフルフラール樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、フェノール樹脂等の合成樹脂化研究がなされているが工業化されていない。この面ではむしろ活性基の状態からチオリグニンの方が反応性が高いと思われる。

3) 酵素的利用その他

醗酵の対象となるものは廃液中に含まれる20%前後の糖類であるが、エチルアルコールおよび飼料用酵母の製造および比較的最近諸方面から注目されている核酸製造がある。この他固形分濃度50～60%に濃縮後この有機物を燃焼し熱エネルギーとして回収する利用法もあるが前記した障害が残っておりNa, Mgベースへの切替も研究されている。

以上その概略を述べたが我国における利用状況をまとめると第5表の通りである。

B. クラフトパルプ(KP)リグニン

木材チップを苛性ソーダ、硫化ソーダ混液で160～170℃, 5～10時間蒸煮して木材中のリグニンをアルカリチオリグニンとして廃液中に溶出する方法であり、ここに得られる廃液は着色物を多く含む通常黒液と呼ばれているが、殆んど大部分は現在濃縮後燃焼し熱回収を行うと共に薬液の回収も行なわれている。従って廃液として問題にならず本法では晒洗浄廃水のみ

第5表 SP 廃液よりの製品

会社名	商品名	用途	生産能力 (t/月)
山陽パルプ	サンエキス	粘結, 分散, 乳化剤	1,000
	レザーエキス	なめし剤	
国策パルプ	エチルアルコール	溶剤	360 (kl/日)
	アスパーズ	粘結, 分散, 乳化剤	
東洋紡績	エチルアルコール	工業用	300
	トヨリグニン (濃縮物を含む)	粘結, 分散, 乳化剤	
興国人絹パルプ	マグナ酵母	飼料用	360
	トヨ核酸	食品	10
	コバルチン	粘結, 分散, 乳化剤	500
東北パルプ	酵母	飼料用	20
	核酸	食品	200
	濃縮物	防塵剤	200
王子醸造	酵母	飼料	200
	リグノ糊	粘結剤	500
	エチルアルコール	溶剤	300 (kl/日)

が若干問題になる(固形分濃度としては低いが着色度等が大きい)程度と思われる。然し乍ら現在熱収支上その90%以上を回収熱によっているクラフト法におけるリグニンの役割も更に附加価値の高い二次製品利用が確立すれば企業性を高める要因となり得ることは当然であり反面リグニンの性質からみれば、SPリグニンより化学用利用性において優位性が認められておりこれらのことから近年この面の研究開発が活発化している。

i) 廃液組成および性状

KP廃液組成は第6表の通りである。

第6表 KP 廃液組成 (N材組成)

KPリグニン	36	(対固形分%)
糖酸(ソーダ塩)	34	
無機物	16	
有機酸(ソーダ塩)	9	
その他	5	
計	100	

KP廃液は通常固形分濃度15~18%程度の液であつてその成分の80%はチオリグニンを主体にした有機物である。またこの中には苛性ソーダによって生成された樹脂石鹸も可成り含まれる。

ii) 廃液リグニンの回収、分離

KP廃液中に含まれるKPリグニンはSPリグニンと異なり酸性にすれば沈澱する。従つて沈澱条件を適当に選べば可成り純度の高いリグニンを得ることが出来る。一般には煙道ガスにより酸性にするが薬液の回

収率を上げるため空気酸化後に行なわれている。

iii) 廃液リグニンの利用

KPリグニンとして我が国で市販されているものは東洋パルプ(トーパーリン100t/月)国策パルプ(アスパンド)でありこの他荒川林産(400t/月)幡磨化成(400t/月)等の粗トール油(1000t/月)があるにすぎない。更に国策パルプが企業化を計画しているリグニンゴム

(350t/日)が工業化されても

KPリグニンの生産量からみてその1%以下にすぎないと思われる。

KPリグニン性状の一例をあげれば次の通りである。

第7表 KPリグニン組成

項目	種類	
	トーパーリンP	Indulin A*
色	褐色	褐色
水分	4%以下	—
pH	4.2	—
灰分	0.36	0.4
OCH <sub>3</sub>	13.6	13.9
S	1.13	1.4
比重	1.3	1.3
分子量	730	—

\* Indulin: West Virginia Pulp & Paper CO.製

これまで述べた如くKPリグニンはSPリグニンに比べ低分子リグニンであり且つ反応性が高いとされているため現在はプラスチックの共縮合用として接着用、積層用、プラスチック及び鋳物用粘結剤、ゴム配合剤、フォームスポンジゲル化剤等の他リグニスルホン酸同様その高分子性を利用したアスファルト、粘土、セメント、顔料分散剤、土壌改良剤、石油掘井剤、浮遊選鉱剤等物理的利用性も高いとされているが我国の現状は先に述べた程度でありSPリグニンに遙かにおよばない。この現状は既設のパルプ工場が熱量回収のために多額の設備投資を行い既に廃液濃縮装置、燃焼炉及び薬液回収設備を設置しているために他ならないと考えられることは先に述べた通りであ

る。最近の外国の研究ではアメリカにおけるKPリグニンのトール油回収率は50%といわれWest Virginia社ではKP黒液の熱分解による活性炭製造、SBRとの共沈ゴム、クラフトリグニンのスルホン化による分散剤の製造を己に工業化しており又 Crown Zell erbach社ではジメチルサルファイドを3%の収率(対固形分)で得て更に酸化して所謂 DMSO(ジメチルスルフォキサイド)を月産200tを生産している。このものは医薬用<sup>10)</sup>、プラスチック溶剤等に用いられ、また、この残渣リグニンも極めて反応性の高いことで合成樹脂用に適しているといわれている。

比較的最近誌上<sup>11)</sup>に載った1963年における米国内パルプ工場等において生産された木材化学薬品の年産量とその価格を挙げれば次の通りである。

第8表 米国における木材化学製品 (1963)

	年 産 量 (トン)	価 格 (円/トン)
クラフト工場製品		
粗トール油	448,600	28,500
粗テルペン	88,000	34,700(k1当)
ジメチルサルファイド	4,500	118,800
ジメチルスルホキサイド	2,300	261,400
クラフトリグニン	9,100	79,200
亜硫酸パルプ工場製品		
リグノスルホン酸	188,200	39,600
エチルアルコール	13,300	87,100(k1当)
ベニリン	600	2,376,000
トルフ酵母	3,600	79,200
氷 醋 酸	3,600	79,200
蟻 酸	200	126,700
木材乾溜製品		
氷 醋 酸	8,100	79,200
メタノール	3,700	35,600
木炭(含ブリケット)	370,000	31,700
そ の 他		
レブリン酸	2,300	380,200
樹皮製品	45,500	31,700
総 金 額		8,719,200万円

### 3. 加水分解リグニン利用の主な研究

木材を酸で加水分解して得られる酸リグニンは大略針葉樹で30%広葉樹で25%でありこのものはパルプリグニンに較べ反応活性が極めて低いといわれている。

現在ソ連邦では希硫酸及び濃硫酸による加水分解工業が大規模に行なわれており従ってこの面の利用研究も広範囲に行なわれている。

#### i) 加水分解リグニンの性状

前記した如く加水分解リグニンは天然リグニンが酸処理中にそのフェノール核及び側鎖の活性基、アルデヒド等を失って変質しておりさらに炭水化物とリグニンの2次的脱水縮合も生じていると考えられている。

さらに工業的木材加水分解法によれば同時にリグニン質以外の炭水化物のフミン化、樹脂化が併発するため得られる酸不溶分の中には難加水分解性多糖類又はフミン質と呼ばれる非リグニン質も可成り含まれることがメトオキシル基含量等の測定から略々明らかである。当场でこれまで行った濃硫酸法木材加水分解リグニンに関する研究において求めた値を挙げれば次の通りである。(樹種、白樺)

(イ) 真比重	1.19
(ロ) 水 分	5.59
(ハ) 灰 分	0.99
(ニ) アルベン抽出分	26.20
(ホ) 72% $H_2SO_4$ 不溶分	80.80
(ヘ) 全糖分	7.80
(ト) ペントザン	0.63
(チ) メトオキシル基	10.40
(リ) 全水酸基	7.40

別に求めた白樺木粉からのKlasonリグニン中のメトオキシル含量は18.7%でありこのメトオキシル含量からみて工業的方法での濃硫酸加水分解リグニンには40~45%の非リグニン質を含んでいると考えうる。

#### ii) 加水分解リグニンの分離

前記パルプリグニンと異なり木材加水分解液中に不溶物として沈澱析出するのでこれを分離するための特別な手段を必要としない。

然し乍ら同時に前記の如き非リグニン質を多量に含んでおりこの固形物中より酸リグニンのみを純粋に分離することは極めて困難である。

#### iii) 加水分解リグニンの利用

今日知られている加水分解リグニン利用はその大部分がソ連邦における研究成果であるが、各国とも木材加水分解工業研究の一貫として夫々行っており、我が

国において同様研究がなされた。その概略を挙げれば次の通りである。

#### 1) 燃料としての利用

パルプリグニン同様その固形物(乾物)は高い発熱量(5,500~6,500cal/kg)を有するため最も手近な利用方法としてこの研究がなされた。

#### 2) 熱分解による利用

熱分解により脱色用活性炭を製造すると同時に、揮発性物質であるフェノール類その他を得る研究についても従来の木材乾溜技術を応用し行なわれた。我が国においても日本木材化学会社において流動方式による活性炭製造中規模試験が行なわれた。当場においては濃硫酸による湿式活性炭の製造について検討した。

#### 3) 酸化分解による利用

硝酸、過マンガン酸カリ、過酸化水素による酸化生成物として蔞酸、ニトログアヤコール、オキシベンズアルデヒド等の分解産物を得る法、および残渣ニトロリグニンを合成タンニン剤、石油井掘さく助剤、プラスチックとしての利用について検討された。

#### 4) 水添分解による利用

リグニンを水素添加してフェノール含量の多い油状物を得ようとする試みは古くから行なわれ、アセトン、メタノールの他酸性油としてフェノール類、カテコール類、クレゾール類、中性油としてシクロヘキサノール等を得ることが知られ、我が国では野口研究所において塩酸リグニンをを用いて広範囲な反応触媒の検討がなされた。当場でも北大に委託して基礎的問題点について検討した。

#### 5) アルカリ分解とプラスチック

酸リグニンはパルプリグニンに比較して2次的重縮合が激しく起っており不活性化しているため屢々アルカリ処理が行なわれるがアルカリ熱分解によって直接プロトカテキュー酸を得る研究がある。この外アルカリ活性化によって得られた活性化リグニンをSBRと共沈しゴム補強剤として利用する研究がなされている。

我々はリグニンの化学的利用分野を開発する手始めとして濃硫酸木材加水分解リグニンをとりあげこれを

アルカリ活性化してフェノールおよびホルムアルデヒドと共縮合させ、木材接着剤および積層板製造用樹脂として従来使用されてきたフェノール樹脂と同系の性能をもったリグニン・フェノール共縮合樹脂製造試験を行ったが、詳細について本稿では省略する。

#### 4. おわりに

以上述べた如く、リグニン利用については種々研究が行なわれておりその一部は工業化されているものもあるが、化学的利用については特に現段階として充分採算性のあるものが少ない。

最近の化学工業技術の進歩はめざましいものがあり、パルプ業界においても以前から新しい技術の導入や体質改善を余儀なくされ、鋭意努力されている訳であるが、如何に安価で良質のパルプを無駄なく製造し附加価値の高い製品をつくることに主眼をおくことは企業体として当然のこととは云え、更に一歩進んで木材化学工業の進展の鍵とも云われるリグニンの利用研究(“dead chemistry”とも云われている)の開発に貢献されんことを願うものである。

なお、ソ聯におけるリグニン研究は極めて多岐に亘っているが機会を更めて紹介することとし本稿では省略した。

#### 文 献

- 2) 紙/技協会, 紙/技雑誌(1959.8~1964.4)
- 3) 化学市場研, 化学市場研究資料64-4.2(1964)
- 6) 崎川他, 新しい合成化学2.9(1964)
- 7) 木材資源合理化推進本部, 新しい木材化学310(1959)
- 8) 八六社訳文会, 紙/廃液回収利用論文集 ~ (1959)
- 9) 小山, 化学工業資料32.1.8(1964)

- 林産試 木材保存科 -