

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25450237

研究課題名(和文) アルカリ性マンガ添加酸素および酸性マンガ逐次処理による新規漂白法の構築

研究課題名(英文) Construction of a novel bleaching method consisting of manganese-added alkaline oxygen treatment successively followed by acidic manganese treatment

研究代表者

横山 朝哉 (Yokoyama, Tomoya)

東京大学・大学院農学生命科学研究科(農学部)・准教授

研究者番号：10359573

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：木材中のリグニンを除去(脱リグニン)し、製紙用パルプの製造を行う化学パルプ化工程では、その環境低負荷性と経済性のため、酸素漂白法が多くの役割を担っている。しかしこの方法には、パルプの主要成分である多糖類の分解が激しいという欠点がある。本研究では、研究代表者がこれまでに蓄積してきた基礎的知見に基づき、この問題点を克服する新規漂白法として、アルカリ性マンガ添加酸素および酸性マンガ逐次処理による新規漂白法を提案した。そして、リグニンおよび多糖類のモデル化合物をこの逐次処理に供することによって、この新規漂白法によって多糖類の分解を抑制し選択的な脱リグニンが達成可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：In a chemical pulping process, where lignin is removed from wood and pulp for paper making is prepared, oxygen bleaching plays an important role owing to the environmental benign and economy. It is a big problem, however, that polysaccharides are severely degraded in oxygen bleaching. In this study, the representative of this study primarily proposed a novel bleaching method consisting of successive treatments of manganese-added alkaline oxygen and acidic manganese. The representative was successful to show that the degradation of polysaccharides can be suppressed and lignin can selectively be removed in the novel bleaching method.

研究分野：木材化学およびパルプ化化学

キーワード：パルプ化 漂白 酸素 マンガン 木材 製紙

1. 研究開始当初の背景

製紙用化学パルプ製造工程の後半を担う漂白過程では、環境負荷が小さく経済的にも安価な酸素漂白法が重要である。しかし、酸素漂白法には、化学パルプの主要構成成分である多糖類の分解が激しく、パルプの強度が低下するという欠点がある。このため、酸素漂白法では、漂白過程の目的である残存リグニンの除去(脱リグニン)を半分程度しか達成できず、相対的に環境負荷の大きい塩素系試薬による漂白法によって、さらにパルプを漂白する必要がある。したがって、この酸素漂白法の欠点を改善し、これによってより多くの脱リグニンを達成可能な技術の開発が急務となっている。

2. 研究の目的

本研究では、酸素漂白法の重大な問題点である多糖類の分解を抑制し、選択的に脱リグニンが可能な新技術、すなわち、アルカリ性マンガ添加酸素および酸性マンガ逐次処理による漂白法を構築することを目的とした。また、既往の知見の少ない二酸化マンガによるリグニンの酸化について、基礎的知見を得ることも目的とした。

3. 研究の方法

上記の目的を達成するための基盤として、モデル化合物を用いた上記逐次漂白技術の基礎的知見の蓄積と最適反応条件の構築を、これらを達成可能に導くモデル実験系の確立と共に、以下の(1)~(2)ようにして行った。なお、逐次漂白法の前半であるアルカリ性マンガ添加酸素処理において、多糖類の分解が抑制されること、しかしこれと同時に、脱リグニンの進行も抑制されてしまうことについては、既に研究代表者の以前の研究によって示唆されていたため、本研究では、本逐次漂白法後半の酸性マンガ処理に関する知見の収集に注力した。

(1)二価マンガイオンからの二酸化マンガの再生反応：

本逐次漂白法の前半処理において、マンガは二酸化マンガとして存在し、二次的に生成する過酸化物が分解する際に、ラジカル種が生成しない経路に導く役割を担う。これによって、上記のように、多糖類の分解と脱リグニンの双方が抑制される。後半処理においては、前半処理から流入する二酸化マンガが酸性下の環境で酸化剤として働き、脱リグニンが達成されると同時に二酸化マンガは二価のマンガイオンへと還元される。この二価のマンガイオンは、アルカリ性下における酸素酸化によって、二酸化マンガへと再酸化されるため、これを前半処理で再使用することによって、マンガのリサイクルが達成可能と考えられた。

そこでまず、このマンガのリサイクルに最適な二価のマンガイオンの酸化方法の確立を目的として、次の実験を行った。すな

わち、硫酸マンガ(II)を水に溶解し、pH約13、室温、様々な時間、および様々な酸素圧の下で酸素酸化によって二価のマンガイオンを酸化した後、ヨウ素滴定によって反応系全体の酸化力を測定して、二価マンガイオンの酸化の進行度を測定した。

(2)二酸化マンガによるモデル化合物の酸化挙動：

様々な酸性 pH 条件および室温下で、過剰量の購入した二酸化マンガ(購入 MnO_2)あるいは(1)の方法で調製した二酸化マンガ(調製 MnO_2)によって、最も単純な非フェノール性リグニンモデル化合物の 3,4-ジメトキシベンジルアルコール(**A**、図1)を、リグニンの単位間結合様式として最も多量に存在する非フェノール性 -O-4 結合部位のモデル化合物の 2-(2-メトキシフェキシ)-1-(3,4-ジメトキシフェニル)プロパン-1,3-ジオール(**B**、図1)および 2-(4-ヒドロキシメチル-2-メトキシフェキシ)-1-(3,4-ジメトキシフェニル)プロパン-1,3-ジオール(**C**、図1)を、あるいは、多糖類のモデル化合物のメチル-D-グルコピラノシド(**D**、図1)を、水中で酸化した。なお、化合物**A**および**D**については購入したものを、そして、化合物**B**および**C**については化学合成したものを、使用した。また、化合物**B**および**C**のそれぞれには、立体異性体の関係にあるエリトロ型とトレオ型(**B_E**、**B_T**、**C_E**、**C_T**、図1)が存在するため、化学合成の後これらを分離精製し、それぞれ別の化合物として使用した。

反応後、HPLC、GC/MS、分取用 TLC、および 1H -NMR 分析によって生成物の同定・定量を、そして、HPLC 分析によってモデル化合物の消失挙動と生成物の生成挙動の検討を行った。

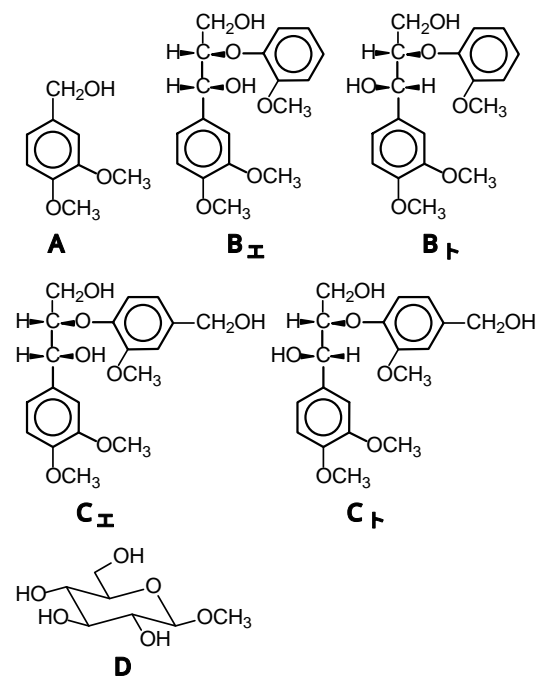


図1 使用したモデル化合物の構造

4. 研究成果

(1) 二価マンガンイオンからの二酸化マンガンの再生反応：

耐圧反应器中で酸素圧 0.1MPa 超の下、10 分以上の酸化時間で二価マンガンイオンを酸化した場合、酸素圧と反応時間にかかわらず、酸化の進行度は理論値の 60%程度であった。耐圧容器中ではなく酸素バブリングによって 10 分以上の酸化した場合、酸化の進行度は理論値の 70%程度であった。これらの結果から、二価マンガンイオンの酸化によって生成した二酸化マンガンが凝集して沈殿する際に、内部に未酸化の二価マンガンあるいは酸化未完了の三価マンガンを取り込んで酸化被膜のような役割をしていることが想定された。この場合、酸素バブリングによる酸化では、そのバブリングによって、生成する沈殿の表面積が小さくなり、その結果として酸化の進行度が相対的に高くなると考えられた。そこで、酸化後に酸処理することによって、二酸化マンガンと何らかの三価マンガン類との間で酸化還元反応を、あるいは、何らかの三価マンガン類同士の不均化反応を引き起こすことが可能と考え、酸素酸化、酸処理(pH 1 硫酸)、および再酸素酸化の逐次処理を行った。その結果、耐圧容器中あるいは酸素バブリングのどちらの酸化方法においても、酸化の進行度が理論値の 80%程度まで増大した。なお、この酸化の進行度は、さらに酸処理と再酸素酸化を繰り返しても変化しなかった。

以上の結果から、pH 13 程度の室温下で酸素バブリングを 10~30 分程度行った後、pH 1 の硫酸中で 30 分酸処理を行い、さらに 10~30 分程度の酸素バブリングを行う方法が、二価マンガンイオンからの二酸化マンガンの再生に最適であることが示唆された。これにより、本逐次漂白法において重要な、マンガンのリサイクルが達成可能であることが示された。

(2) 二酸化マンガンによるモデル化合物の酸化挙動：

二酸化マンガンによる化合物 **A** の酸化：

化合物 **A** を、pH が 2.0、1.5 あるいは 1.0 の硫酸バッファ中、または、0.5、1.0、あるいは 3.0 mol/l の硫酸水溶液中室温下で購入 MnO_2 によって酸化したところ、水溶液中のプロトン(H^+)濃度あるいは活量の上昇に伴って、化合物 **A** の消失速度が増大した。またこの反応でも、化合物 **A** の消失速度は、これが擬一次反応であったと仮定した場合と比較して、時間と共に増大した。この結果は、購入 MnO_2 以外の何らかの酸化剤が系中に新たに生成すること、あるいは、購入 MnO_2 が硫酸バッファあるいは水溶液中でエージングして酸化活性が時間と共に増大すること、を示唆すると考えられた。そこで、購入 MnO_2 を 1.0 mol/l の硫酸水溶液中で 2 時間エージングしてから化合物 **A** の酸化を行ったところ、その消失はエージングを行わなかった場

合よりも速く、また、上記の加速現象は観測されずに擬一次反応にうまく近似された。したがって、購入 MnO_2 は硫酸バッファあるいは水溶液中でエージングされ、その酸化活性が増大することが明らかとなった。

次に、(1)に記載した潜在酸化力が理論値の 70%となる方法で調製した調製 MnO_2 を用いて、化合物 **A** を pH が 2.0 の硫酸バッファ中で調製 MnO_2 によって酸化した。その結果、化合物 **A** の消失は、より潜在酸化力の高い購入 MnO_2 を用いて同条件下で反応を行った場合よりもかなり速かった。この条件よりも H^+ 濃度が高い反応系では、消失が速過ぎて追跡が難しかった。また、化合物 **A** の消失は擬一次反応にうまく近似され、エージングを行った場合でも消失速度は変化しなかった。これらの結果から、調製 MnO_2 の酸化活性は購入 MnO_2 よりも高いこと、そして、エージングに効果がないこと、が示された。

以上の結果から、固体である二酸化マンガンの反応では、その固体構造の相違が影響を及ぼす可能性が示唆された。実際のリグニンはモデル化合物よりも複雑で込み合った構造であるため、リグニン試料の酸化反応では、酸化剤の固体構造の影響がこれまでの想定よりも大きいと考えられる。このことから本研究は、リグニン化学分野において今後検討すべき重要な課題として、この固体構造の影響を提起することとなった。

二酸化マンガンによる化合物 **B** あるいは **C** の酸化：

購入 MnO_2 を pH 1.0 においてエージングの後、化合物 **B** あるいは **C** と反応させたところ、化合物の消失速度は $C_T > C_E > B_T > B_E$ の順であった。一方、pH 1.0 における調製 MnO_2 (潜在酸化力 70%)による反応では、どの化合物でも反応が速過ぎて追跡が不可能であった。pH 2.0 の反応では、化合物の消失速度は $C_T > B_T > C_E > B_E$ の順であった。このように、化合物 **A** よりも複雑な構造を持つ化合物 **B** あるいは **C** との反応でも、潜在酸化力の小さい調製 MnO_2 の方が、購入 MnO_2 よりも活性が高かった。また、購入 MnO_2 の反応では、エリトロ型およびトレオ型という立体配置上の相違よりも、化合物 **B** および **C** の構造上の相違の方が反応に及ぼす影響が大きかったのに対して、調製 MnO_2 の反応では、前者の立体配置上の相違の方が大きかった。なお、どちらの MnO_2 の反応の場合にも MnO_2 は過剰量使用したが、トレオ型の化合物 **B_T** あるいは **C_T** の消失が擬一次反応にうまく近似されたのに対して、エリトロ型の化合物 **B_E** あるいは **C_E** の消失は、あまりうまく近似されなかった。

以上の結果から、と同様に、二酸化マンガンの反応における二酸化マンガンの固体構造の影響が示唆されたが、さらに、この影響の出現の仕方が、反応基質となる化合物の構造の相違に依存して異なることも、示唆された。

二酸化マンガンによる化合物Dの酸化：
化合物Dは、他のリグニンモデル化合物と同じ反応条件の下で二酸化マンガンによってはほとんど分解されず、安定であった。したがって、本逐次処理の後半においても、多糖類の分解は起こらないことが示唆された。

生成物について：

化合物Aの反応において、購入 MnO₂ を使用すると、化合物Aの消失に対して約80%の収率でベンジル位が酸化された3,4-ジメトキシベンズアルデヒド(E、図2)が得られたのに対して、調製 MnO₂ を使用すると、ほぼ定量的に化合物Eが得られた。化合物Eを出発物質として使用した場合、これはほとんど分解されなかったため、購入 MnO₂ の反応で収率が約80%であったのは、生成した化合物Eがさらに分解されたのではなく、化合物Aの酸化によって化合物Eとは別の未同定の化合物が生成したためと考えられた。

化合物B_EあるいはB_Tの反応において、購入 MnO₂ を使用すると、これらの40%が残存していた時点での生成物の収率は、化合物Eがそれぞれ25%あるいは10%、そして、ベンジル位が酸化された3-ヒドロキシ-2-(2-メトキシフェノキシ)-1-(3,4-ジメトキシフェニル)プロパン-3-オン(F、図2)がそれぞれ約5%あるいは20%であった。調製 MnO₂ を使用すると、これらの40%が残存していた時点での生成物の収率は、化合物Eがそれぞれ15%あるいは8%、そして、化合物Fがそれぞれ約5%あるいは25%であった。この結果から、二酸化マンガンのリグニンの酸化によって、リグニン低分子化され得ることが示唆された。これによって、本研究の着想の通り、本逐次処理が多糖類の分解を抑制しつつ、選択的に脱リグニン可能な新規漂白法となり得ることが示された。

化合物C_Eの反応において、購入 MnO₂ を使用すると、この40%が残存していた時点での生成物の収率は、化合物Eが約5%、第一級ベンジル位が酸化されたが第二級ベンジル位は不変でエリトロ型の2-(4-ホルミル-2-メトキシフェノキシ)-1-(3,4-ジメトキシフェニル)プロパン-1,3-ジオール(G_E、図2)が45%、そして、両方のベンジル位が酸化された2-(4-ホルミル-2-メトキシフェノキシ)-3-ヒドロキシ-1-(3,4-ジメトキシフェニル)プロパン-3-オン(H、図2)が約1%であった。調製 MnO₂ を使用すると、この40%が残存していた時点での生成物の収率は、化合物Eが10%、化合物G_Eが25%、そして、化合物Hが約2%であった。

化合物C_Tの反応において、購入 MnO₂ を使用すると、この40%が残存していた時点での生成物の収率は、化合物Eが約5%、第一級ベンジル位が酸化されたが第二級ベンジル位は不変でトレオ型の化合物G_T(図2)が45%、両方のベンジル位が酸化された化合物Hが約5%、そして、第二級ベンジル位が酸化されたが第一級ベンジル位は不変の3-ヒ

ドロキシ-2-(4-ヒドロキシメチル-2-メトキシフェノキシ)-1-(3,4-ジメトキシフェニル)プロパン-3-オン(I、図2)が5%であった。調製 MnO₂ を使用すると、この40%が残存していた時点での生成物の収率は、化合物Eが20%、化合物G_Tが10%、化合物Hが10%、そして、化合物Iが10%であった。

上記の化合物Cの反応における生成物の結果は、以下のように整理できる。すなわち、購入 MnO₂ の反応における化合物Dの収率は、調製 MnO₂ の反応における収率より低かったため、後者の方がリグニンを低分子化する能力が高い可能性が示唆された。また、第二級ベンジル位のみが酸化された化合物Iは、購入 MnO₂ よりも調製 MnO₂ の反応で多く生成したため、前者の反応では、第一級ベンジル位が第二級ベンジル位よりもかなり酸化され易いと考えられた。しかし、化合物C_Eの反応では、購入 MnO₂ あるいは調製 MnO₂ のどちらを使用した場合でも化合物Iが生成しなかったため、エリトロ型の立体配置は、MnO₂ による第二級ベンジル位の酸化に対して抵抗性を持つと考えられた。

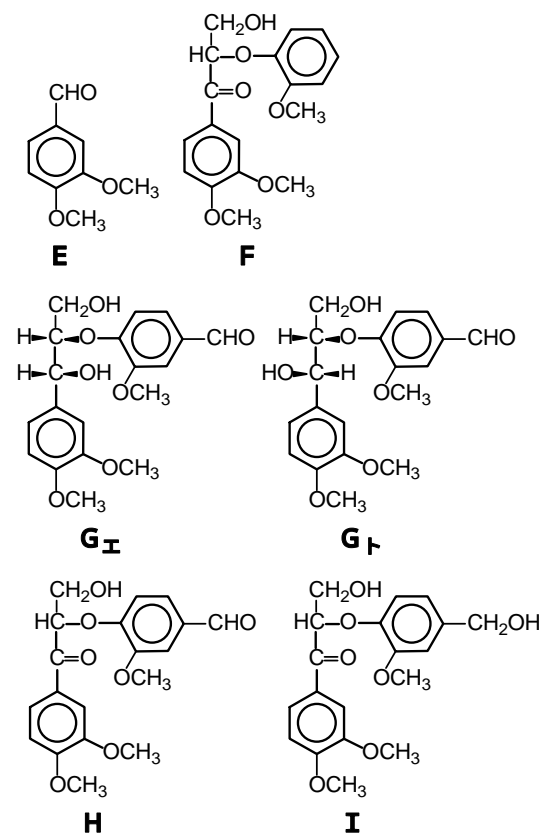


図2 同定された生成物の構造

まとめ：

以上の結果から、以下の事項を示唆することができた。すなわち、これまで知見のなかった本逐次処理後半の酸性二酸化マンガン処理によって、リグニンを低分子化すること、本逐次処理全体として、多糖類の分解を抑制し、選択的に脱リグニンを達成すること、そして、本逐次処理終了後に残存する二価のマ

ンガンイオンを、アルカリ性下における酸素酸化によって二酸化マンガンとして再生し、マンガンをリサイクルすること、を示唆することができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4件)

1. Pattaraporn Posoknistakul, Takuya Akiyama, Tomoya Yokoyama, and Yuji Matsumoto, "Stereo-preference in the degradation of the erythro and threo isomers of -O-4-type lignin model compounds in oxidation processes. Part 2: In the reaction with hydroxyl and oxyl anion radicals under hydrogen peroxide bleaching conditions", *J. Wood Chem. Technol.*, **37** (2), 87-98 (2017) 査読有
2. Pattaraporn Posoknistakul, Takuya Akiyama, Tomoya Yokoyama, and Yuji Matsumoto, "Stereo-preference in the degradation of the erythro and threo isomers of -O-4-type lignin model compounds in oxidation processes. Part 1: In the reaction with active oxygen species under oxygen delignification conditions", *J. Wood Chem. Technol.*, **36** (4), 288-303 (2016) 査読有
3. Akihiko Nakagawa, Tomoya Yokoyama, and Yuji Matsumoto, "Effect of stereo-configurational difference of carbohydrate model compound on the reaction with active oxygen species under oxygen delignification conditions", *J. Wood Sci.*, **61** (5), 510-516 (2015) 査読有
4. Tomoya Yokoyama, Akihiko Nakagawa, and Yuji Matsumoto, "Investigation on the hydrogen abstraction from methyl glucoside by active oxygen species under oxygen delignification conditions. Part 5: Comprehensive results on experiments using deuterium labeled methyl glucosides", *J. Wood Chem. Technol.*, **35** (6), 450-463 (2015) 査読有

[学会発表](計 1 1件)

1. Pattaraporn Posoknistakul, Aatoru Akiho, Takuya Akiyama, Tomoya Yokoyama, and Yuji Matsumoto, "Stereo-preferential degradation of the erythro and threo isomers of -O-4 type lignin model compounds in various oxidation treatments", 第 67 回日本木材学会大会, 九州大学(福岡県福岡市), 2017/03/17

2. Pattaraporn Posoknistakul, Takuya Akiyama, Tomoya Yokoyama, and Yuji Matsumoto, "Stereo-preference of hydroxyl and oxyl anion radicals in the reaction with the erythro and threo isomers of -O-4 type lignin model compounds under hydrogen peroxide bleaching conditions", The 5th International Symposium on Emerging Technologies of Pulping and Papermaking, Guangzhou, P. R. China, 2016/11/08
3. 秋穂知、横山朝哉、松本雄二、"二酸化マンガンによるリグニンモデル化合物の酸化反応", 第 60 回リグニン討論会、筑波大学大学会館(茨城県つくば市)、2015/11/05
4. Pattaraporn Posoknistakul, Tomoya Yokoyama, and Yuji Matsumoto, "Stereo-preferential degradation of the erythro and threo isomers of -O-4 type lignin model compounds under oxygen delignification conditions", The 18th International Symposium on Wood, Fiber and Pulping Chemistry, Vienna, Austria, 2015/09/10
5. Tomoya Yokoyama, Akihiko Nakagawa, Fumiko Konishi, and Yuji Matsumoto, "Examination on which carbon-hydrogen bond of a carbohydrate model compound, methyl glucoside, is preferentially abstracted by active oxygen species under oxygen delignification conditions", 2014 International Pulp Bleaching Conference, Grenoble, France, 2014/10/30

6. 研究組織

(1)研究代表者

横山 朝哉 (YOKOYAMA, Tomoya)
東京大学・大学院農学生命科学研究科・
准教授
研究者番号：10359573

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：

(4)研究協力者

()