

過酸化水素と金属錯体触媒を利用した pH中性付近における新規パルプ処理法の開発

株式会社 日新化学研究所 第一開発部

○下山 竜吾, 國定 裕司, 岡 孝

Development of New Pulping Method under Near-Neutral pH Condition Using Hydrogen Peroxide and Metal Complex Catalyst

ORyugo Shimoyama, Yuji Kunisada, Takashi Oka
Development Dept.1, Nissin Kagaku Kenkyusho Co., Ltd.

Hydrogen peroxide is an oxidative bleaching agent which is quite ecological, relatively economic and easy to use. However, its oxidative reactivity is much inferior to chlorine-based bleaching agents. Therefore, many studies have been reported on the activation of hydrogen peroxide by bleaching activators or metal complex catalysts to enhance its reactivity.

We tried to apply this catalytic oxidation method to the deinking process to develop a new pulping method. As using a manganese complex catalyst for repulping old papers, the residual ink area was reduced enough to apply this method to low alkaline deinking process.

In this report, we described the development of the deinking catalyst for DIP process and the solution of the stickies problem and its ink elimination mechanism.

1. はじめに

過酸化水素は、酸素と水素のみから構成される化合物であり、反応後には水しか生成しないという環境的に非常にクリーンな酸化剤である。現在、脱墨パルプ(DIP)の製造においても重要な漂白剤の1つである。過酸化水素による漂白作用の反応活性種は、過酸化水素アニオン(HOO^-)と言われており、その生成を促進するためにはpH10以上の強アルカリ性条件にする必要がある。また、その酸化力は塩素系漂白剤やオゾン、過酸に比べて著しく劣るため、漂白剤としては補助的な役割しか担ってこなかった¹⁻³⁾。

そのため、近年になって、過酸化水素の反応性を高めるための漂白活性化剤や、ペルオキシダーゼ酵素をモデルとした金属錯体からなる酸化還元触媒の研究が盛んに行われており、洗剤や繊維漂白等の分野では既に実用化されつつある。金属錯体は酵素とは異なり、金属と配位子の組み合わせを自由に選択することができ、それによって様々な反応選択性や基質特異性が発現することが知られており、金属錯体の最適化はその設計次第である。

一方で、これらをパルプ漂白に応用する研究も行われてきている⁴⁻¹²⁾。我々は先に、未晒KPの過酸化水素漂白において銅錯体を用いると、pH中性条件下で脱リグニンを促進できることを明らかにしている¹³⁾。そこで我々は、DIPに対しても過酸化水素と金属錯体触媒を用いた手法を適用すべく、最適条件の探索を行うことにより、全く新しいパルプ処理法の開発を試みた。

2. DIP脱墨触媒の開発

2.1. 背景

近年、環境問題や資源問題などの社会的要請に加え、多種多様な古紙の利用技術の進歩、海外への古紙輸出量増加といった諸事情から、古紙原料の品質は下がる一方であり、特に粘着異物が大きな問題となっている。また、夏季の古紙劣化の問題は、依然として満足な解決策は提示されていない。これらの問題に対し、コストダウンや添加量削減が求められている中での脱墨剤の品質改良は、既に限界に達してきていると言える。そこで我々は、DIP製造プラントの多くで採用されている過酸化水素漂白を金属錯体触媒で強化することにより、新しい脱墨処理法が提案できるのではないかと考え、検討を開始した。

2.2. 離解試験

まず最初に、同一の配位子(L1)による各種金属の錯体を合成し、通常のアルカリ条件で過酸化水素とともにパルパー処理中に添加し、離解後のパルプから完全洗浄手抄きシートを作成することにより、評価を行った(図1)。その結果、無触媒に比べて、期待された漂白は促進されなかったものの、意外にも残留インキ面積率が減少することが分かった(表1)。各種金属のうち、マンガン、鉄、銅の錯体が特に残留インキ面積率の減少率に優れており、その最大減少率は約3割であった(図2)。塩化マンガンのような単純な金属塩では、無触媒よりも逆に残留インキ面積率は悪化した¹⁴⁾。白色度がそれほど向上しなかったのは、アルカリ性リグニンの酸化と脱インキの進行に伴うb値の上昇が原因と思われる。我々は、このような金属錯体を「脱墨触媒」と呼ぶこととし、インキ剥離助剤としての利用を検討することにした。

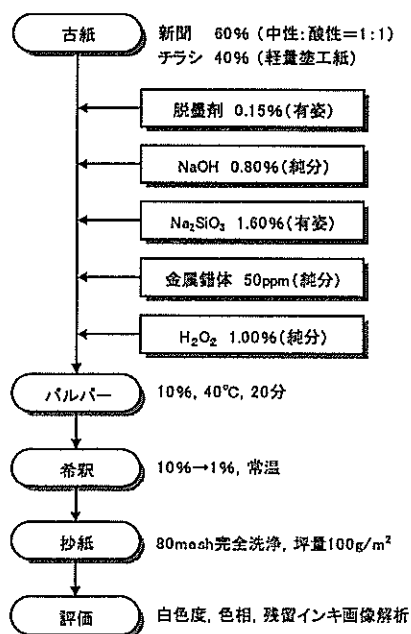


図1. 離解試験方法

表1. 離解試験結果(金属錯体のスクリーニング)

金属	配位子	分光特性				残留インキ				
		白色度	Δ	L値	a値	b値	個数 / 50mm ²	面積率%	平均径 μm	
なし		57.0	-	80.5	-1.5	6.7	4468	1.86	-	10.7
MnCl ₂		58.5	-0.5	80.2	-1.6	6.9	4430	1.93	-3.8%	11.0
Mn	L1	57.1	0.1	80.7	-1.6	6.9	3671	1.30	30.0%	10.4
Fe	L1	56.2	-0.8	80.2	-1.5	7.0	3901	1.35	27.3%	10.3
Cu	L1	56.4	-0.5	80.5	-1.6	7.2	3997	1.56	16.6%	10.8
Co	L1	56.8	-0.2	80.7	-1.7	7.2	3929	1.60	14.3%	10.8
Ni	L1	56.2	-0.8	80.4	-1.6	7.4	4166	1.60	14.3%	10.5
Pd	L1	56.3	-0.7	80.2	-1.7	7.1	4647	1.87	10.5%	10.2
Zn	L1	56.3	-0.7	80.4	-1.7	7.3	4264	1.72	7.9%	10.6

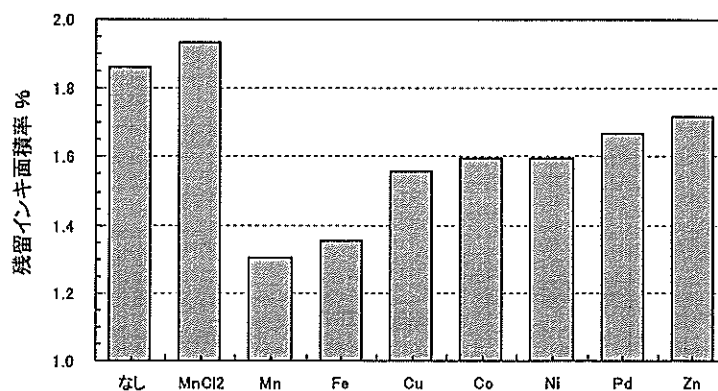


図2. 金属錯体触媒の添加効果

2. 3. アルカリ薬品の削減

古紙の離解工程では、パルプの膨潤作用や油脂の加水分解作用によりインキ剥離を促進させ、また、過酸化水素による漂白を促進するために、苛性ソーダや珪酸ソーダなどのアルカリ薬品を大量に添加するのが一般的である。しかし、大量のアルカリ薬品の使用は、古紙中の接着剤や粘着剤などの粘着異物原因物質を微細化してスクリーンでの除去を困難にするため、粘着異物の問題を発生させる要因となっている。また、アルカリ薬品の大量使用による弊害として、CODの増加などによる排水処理負荷の増大、pH中和コストの問題、黄変や紙力低下の原因となることも知られている。

アルカリ薬品を削減または代替する方法としては、酵素を用いた脱墨技術の研究がなされてきたが¹⁵⁻¹⁶⁾、実用化にまでは至っていない。欧米では、亜硫酸ソーダを用いたpH中性領域での脱インキ技術が実用化されているとの報告もある¹⁷⁾。しかし、これらの脱墨方法は、使用条件が限られていることや、アルカリ脱墨法に比べて古紙の離解性やインキ剥離性が劣るといふ欠点がある¹⁸⁻²⁰⁾。特に日本では、新聞の酸化重合型インキによるオフセット印刷が普及しており、高温多湿で気温変動が大きく古紙が劣化しやすいため、欧米の新聞古紙に比べインキ剥離が困難であると言われている。前述の報告でも、アジア地域では古紙の夏場劣化により高いERIC値を示す点について言及している。

そこで我々は、脱墨触媒を利用してインキ剥離性を高めることにより、アルカリ添加量を削減し、従来のアルカリ脱墨法と少なくとも同等の残留インキ量でありながら、粘着異物が減少したDIPが得られるのではないかと考え、検討を行った。

pHを変動させて離解試験を行ったところ(図3)、インキ剥離性(完全洗浄による残留インキ面積率で評価)は、pHにほぼ依存することが分かった。脱墨触媒として表1と同じマンガン錯体(Mn-L1)を用いた場合には、全てのpH領域で苛性ソーダのみよりも残留インキ面積率が減少した(表2)。

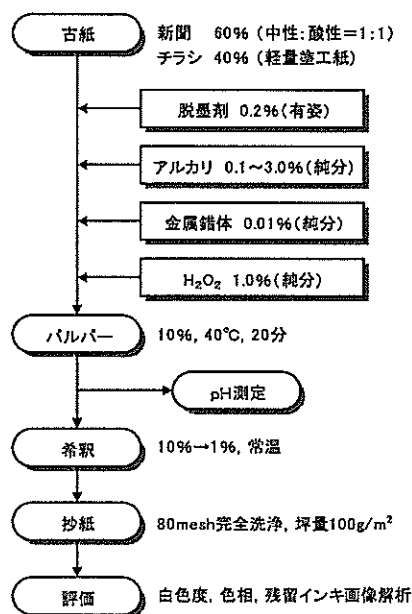


図3. 離解試験方法

表2. 離解試験結果(pH依存性)

脱墨剤	添加薬品 (対古紙%)				pH	分光特性 (両面, 4点平均)					残留インキ (W面, 2~50μm)			
	アルカリ		H ₂ O ₂	Mn-L1		白色度	Δ	L値	a値	b値	個数 /50mm ²	面積率%	平均径 μm	
	Na ₂ SO ₃	NaOH												Δ
0.20	1.00	0	0	0	7.95	58.4	-	80.0	-0.8	4.9	2476	0.71	-	9.5
0.20	3.00	0	0	0	8.04	59.0	0.6	80.4	-0.8	4.9	2366	0.67	5.4%	9.6
0.20	0	0.10	1.00	0	8.26	58.3	-0.2	80.2	-0.6	5.3	2479	0.73	-2.7%	9.6
0.20	0	0.20	1.00	0	8.78	58.3	-0.1	80.6	-0.6	5.8	2315	0.68	3.7%	9.8
0.20	0	0.40	1.00	0	9.48	58.8	0.3	81.4	-0.7	6.5	2130	0.63	11.1%	9.7
0.20	0	1.00	1.00	0	10.57	59.8	1.4	82.2	-1.0	6.6	2015	0.61	14.4%	9.7
0.20	0	0.10	1.00	0.01	8.08	57.5	-0.9	79.9	-0.5	5.5	2552	0.70	1.9%	9.4
0.20	0	0.20	1.00	0.01	8.58	57.9	-0.6	80.6	-0.7	6.0	2217	0.63	10.4%	9.4
0.20	0	0.40	1.00	0.01	9.39	59.0	0.6	81.5	-0.8	6.4	2138	0.52	26.5%	9.0
0.20	0	1.00	1.00	0.01	10.33	59.4	0.9	82.2	-1.1	7.0	1794	0.43	39.7%	8.9

従来のアルカリ脱墨法を、苛性ソーダ添加量が1.0%の場合（pH10.6）と想定すると、マンガン錯体を用いた場合には、pHを8.5～9.0付近まで下げても従来と同等の残留インキ面積率のDIPを得ることができるという結果である（図4）。白色度については、マンガン錯体を用いた場合はpH9～10の範囲に限り、亜硫酸ソーダや苛性ソーダのみを使用した場合よりも上回った。これは、残留インキの減少と漂白進行による白色度アップと黄変による白色度ダウンのそれぞれ影響の強さによって決まるものと考えられる（図5）。

以上から、マンガン錯体を用いる場合は、pH9～9.5の弱アルカリ性領域が至適範囲と言える。

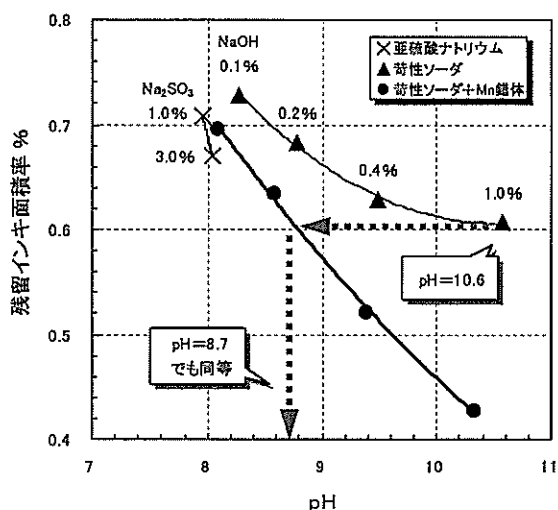


図4. pHとインキ剥離性

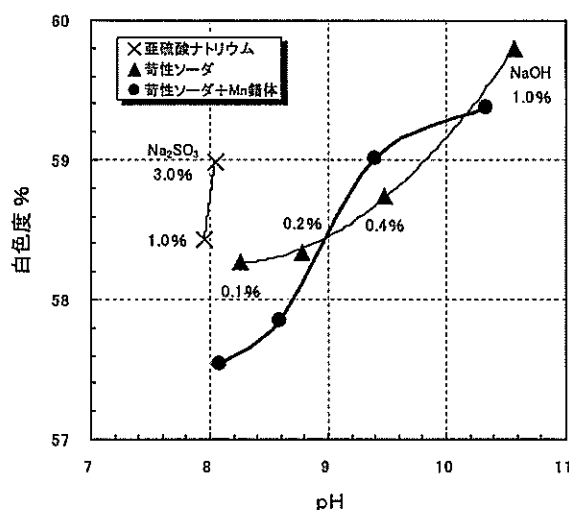


図5. pHと白色度

2. 4. 粘着異物の除去

前述の通り、アルカリ薬品の削減により、粘着異物の微細化が防止できることが知られている。そこで我々は、ホットメルト接着剤の主成分であるエチレン酢酸ビニル樹脂を添加し、pHを変動させて離解試験を行い（図6）、pHと粘着異物微細化の相関性について検証を行った。

その結果を、表3及び図7～8に示す。エチレン酢酸ビニル樹脂は、pH10以上で微細化が急激に進行して面積率が減少したが、pH10未満では粒子サイズにほとんど変化がないことが分かった。また、pH9.5でマンガン錯体を添加した場合も変化はなかった。

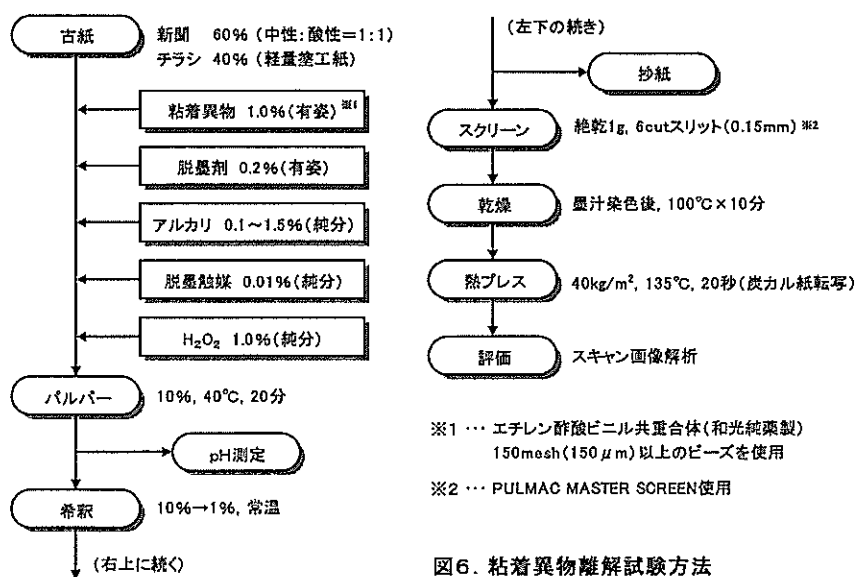


図6. 粘着異物離解試験方法

表3. 粘着異物離解試験結果

脱墨剤	添加薬品 (対古紙%)				pH	残留インキ (W面, 2~50 μm)			粘着異物		
	アルカリ		H ₂ O ₂	Mn-L1		個数 /50mm ²	面積率%	平均径 μm	個数 /g	面積率 ppm	
	Na ₂ SO ₃	NaOH									
0.20	1.00	0	0	0	7.99	2069	0.41	—	8.5	120	7909
0.20	0	0.10	1.00	0	8.23	2048	0.41	-0.6%	8.7	116	7662
0.20	0	0.40	1.00	0	9.50	1847	0.38	6.9%	8.7	125	7575
0.20	0	1.00	1.00	0	10.78	1454	0.27	33.1%	8.6	119	6845
0.20	0	1.50	1.00	0	11.38	1389	0.24	40.3%	8.3	88	5589
0.20	0	0.40	1.00	0.01	9.50	1498	0.28	31.5%	8.5	132	7569

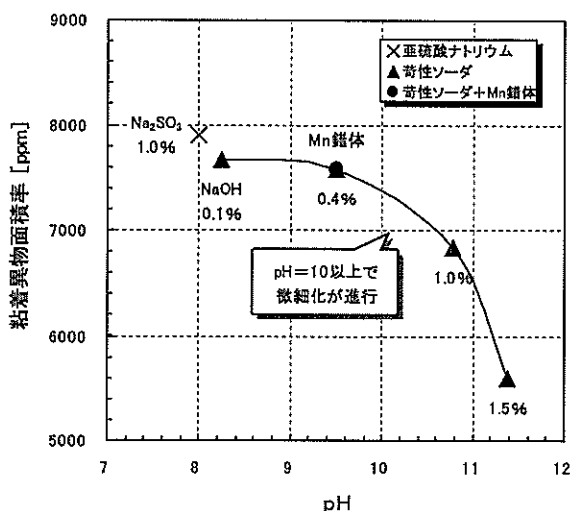


図7. pHと粘着異物面積率

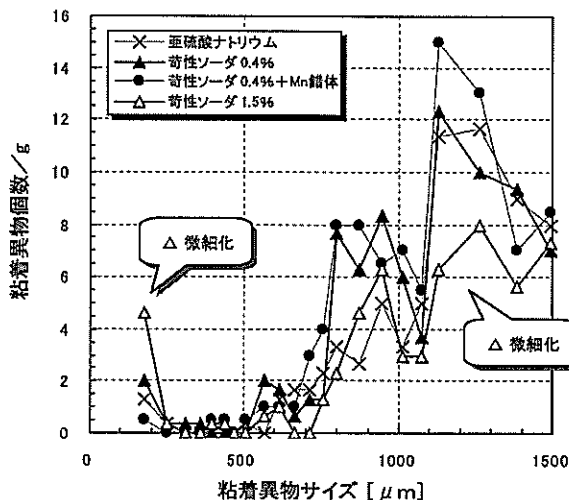


図8. 粘着異物個数分布

2. 5. 脱墨法の比較

それぞれの脱墨法の特徴を表4にまとめた。脱墨触媒による処理法は、pHの適用可能範囲は広く、亜硫酸ソーダや酵素を用いる方法よりも少し高いpHに設定すれば、粘着異物と残留インキが同時に減少したDIPを得ることができる。アルカリ使用量も、従来法に比べれば大幅に削減できる。なお、過酸化水素は酸化剤であるため、酵素や亜硫酸ソーダとの併用はできない。

表4. 各種脱墨法

脱墨方式	最適pH	離解薬品	漂白薬品	利点	問題点
アルカリ脱墨法 (従来法)	10~12	脱墨剤 苛性ソーダ 珪酸ソーダ 過酸化水素	過酸化水素 FAS ハイロサルファイト	離解性良好 インキ剥離性良好 漂白促進	アルカリ焼け 粘着異物増加 排水負荷増大 紙力低下 pH中和コストアップ
亜硫酸塩法	7.5~8.0	脱墨剤 亜硫酸ソーダ	FAS ハイロサルファイト	粘着異物減少 黄変防止 排水負荷軽減 薬品総コスト削減 紙力低下防止	離解性低下 インキ剥離性低下 歩留り低下 酸化剤併用不可
酵素脱墨法	7.0~9.0	脱墨剤 酵素	過酸化水素 FAS ハイロサルファイト	粘着異物減少 排水負荷軽減 紙力低下防止	接触時間必要 漂白剤併用不可
触媒脱墨法	9.0~9.5	脱墨剤 苛性ソーダ 過酸化水素 金属錯体	過酸化水素 FAS ハイロサルファイト	粘着異物減少 離解性改善 インキ剥離性改善	黄変 触媒コスト 触媒回収

3. 脱墨触媒の作用機構

過酸化水素と脱墨触媒によりインキ剥離が促進される作用機構としては、以下の①～③のいずれか、あるいはこれらの複数の組み合わせが考えられる。

- ①セルロースの切断により離解を促進し、セルロースごとインキを剥離（セルラーゼ様作用）
- ②インキ中のビヒクル成分を酸化分解し、インキを剥離（ペルオキシダーゼ様作用）
- ③インキ中の油脂成分を加水分解し、インキを剥離（リパーゼ様作用）

①の作用が強すぎると紙力の低下を招く恐れがあるため、②～③のように直接インキに選択的に作用するのが理想的である。そのような方向に脱墨触媒を最適化するためには、脱墨触媒の作用機構を明らかにする必要がある。そこで、以下の実験を行った。

3. 1. 離解促進作用の検証

新聞古紙100%に対してマンガン錯体と銅錯体を用いて離解試験を行った（図9）。銅錯体は、未晒KPに対しては最も漂白促進効果があることが知られているが、DIPのインキ剥離に関してはマンガン錯体の方が優れており、それぞれの作用機構には違いがあると考えられる（表5、図10）。

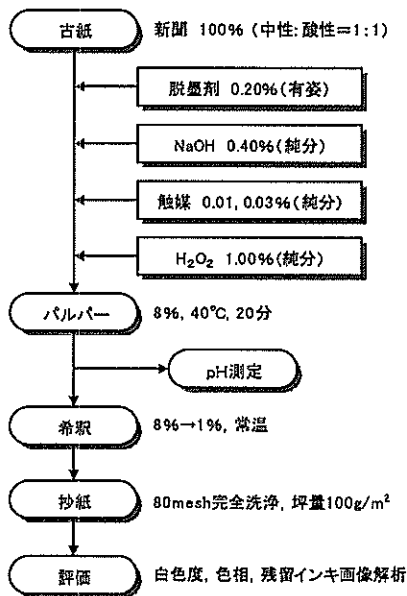


図9. 離解試験方法

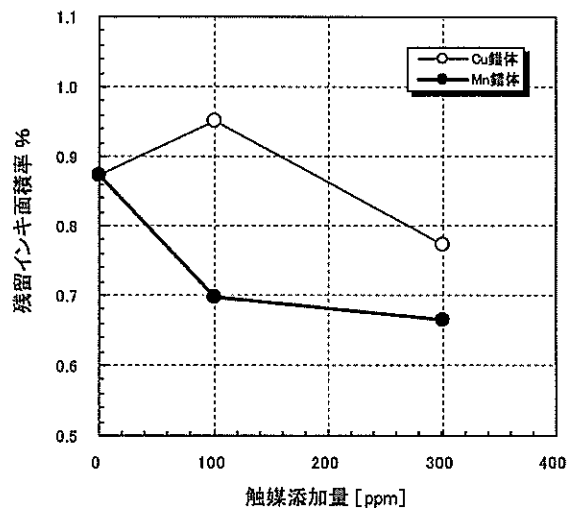


図10. Mn錯体とCu錯体のインキ剥離効果

表5. 離解試験結果(新聞100%)

添加薬品 (対古紙%)					pH	分光特性 (両面、4点平均)					残留インキ (W面、2~50μm)			
脱墨剤	NaOH	H ₂ O ₂	金属錯体触媒			白色度 Δ	L値	a値	b値	個数 /50mm ²	面積率% Δ	平均径 μm		
			Mn-L1	Cu-L2										
0.20	0.40	1.00	0	0	9.23	53.1	-	77.8	-1.5	6.8	3434	0.87	-	9.5
0.20	0.40	1.00	0.01	0	9.20	53.3	0.2	78.1	-1.5	6.9	3222	0.70	20.1%	9.1
0.20	0.40	1.00	0.03	0	9.10	52.9	-0.2	78.1	-1.5	7.3	2814	0.67	23.6%	9.0
0.20	0.40	1.00	0	0.01	9.33	53.3	0.2	78.1	-1.4	6.9	3328	0.95	-9.0%	9.6
0.20	0.40	1.00	0	0.03	9.19	52.7	-0.4	77.9	-1.5	7.2	3255	0.77	11.4%	9.3

LBKPを過酸化水素で処理すると(図11)、銅錯体を用いた場合はパルプ粘度が急激に低下することから、セルロースを切断するラジカル的な反応が起きたと考えられるが、マンガン錯体によるパルプ粘度低下はわずかであり、金属錯体の種類により異なる反応が起きたと考えられる(図12)。

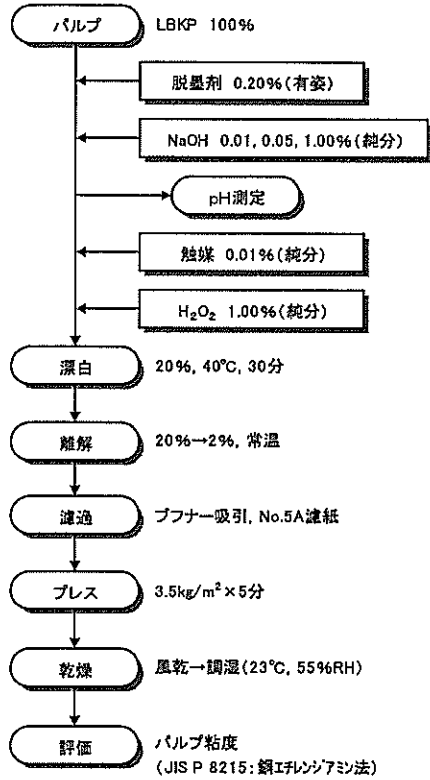


図11. パルプ粘度確認試験方法

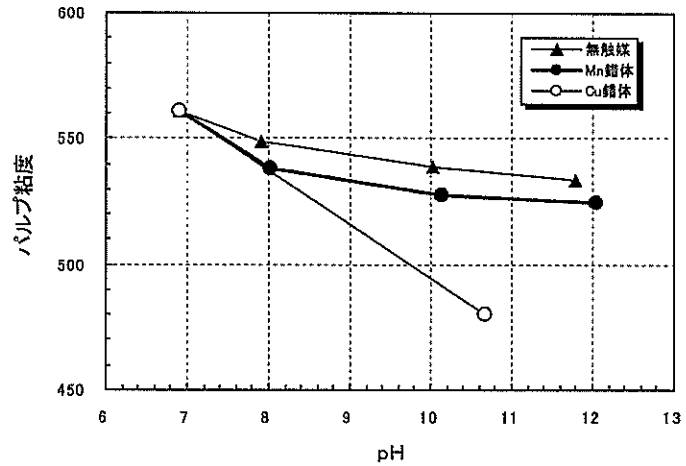


図12. 金属錯体のパルプ粘度への影響

また、未印刷コピー用紙を低シェアで離解すると(図13)、銅錯体を用いた場合は離解が促進されたが、マンガン錯体の場合はわずかししか離解が促進されなかった。したがって、パルプ粘度低下(=ラジカル反応)と離解促進効果には相関性があるが、離解促進効果とインキ剥離促進効果には明確な相関性はないと言える(図14)。セルロースの切断は離解を促進し、インキ剥離に少なからず影響するはずと考えられるが、セルロースの切断が進みすぎるとパルプ粘度が低下して摩擦力が低下してしまう可能性がある。マンガン錯体の場合、パルプ粘度の低下はわずかなため、セルロースの切断はせいぜいパルプ表面のみにとどまるのではないと思われる。

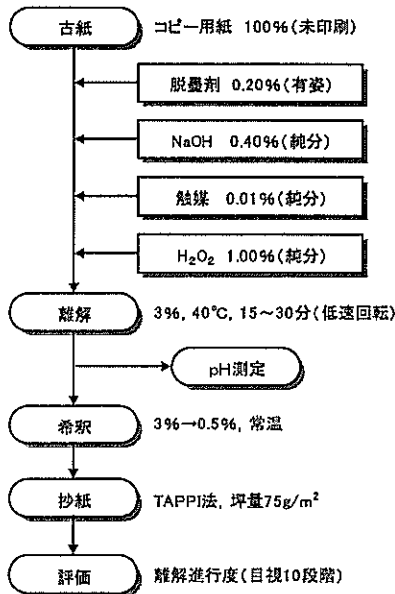


図13. 離解試験方法

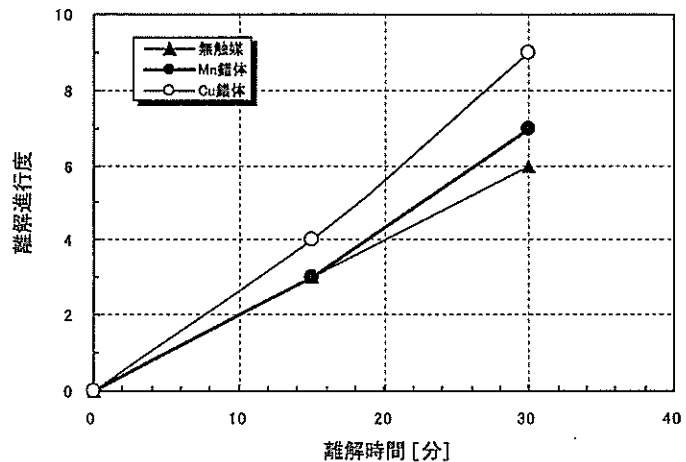


図14. 金属錯体による離解促進効果

3. 2. インキ成分に対する反応の検証

次に、オフセットインキをPETフィルム上に印刷し、脱墨液に浸漬して15分間超音波処理を施し(図15)、処理前後の印刷濃度を測定したところ、無触媒ではほとんど印刷濃度の低下(=インキ剥離)が進行しなかったが、マンガン錯体を添加した場合にはpHの上昇にしたがって印刷濃度が低下した(図16)。この結果は、表2の離解試験の結果と一致する。したがってマンガン錯体は、セルロースへの作用がなくとも、直接インキ表面に何らかの作用を及ぼしていると考えられる。

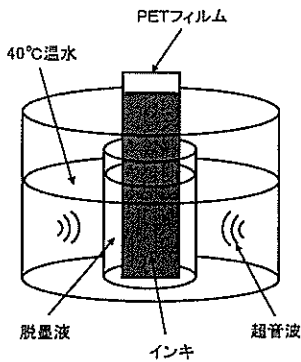


図15. 超音波インキ剥離試験方法

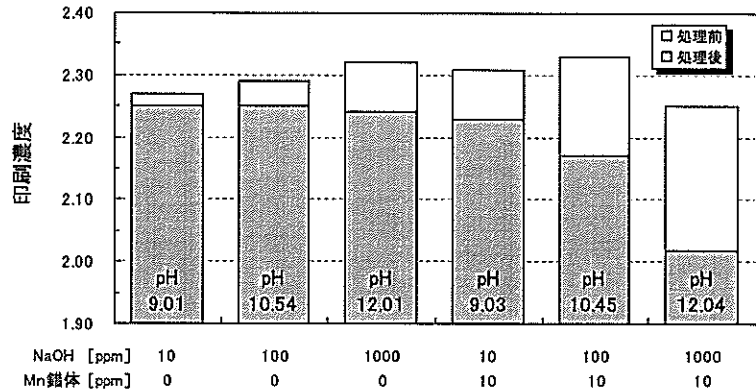
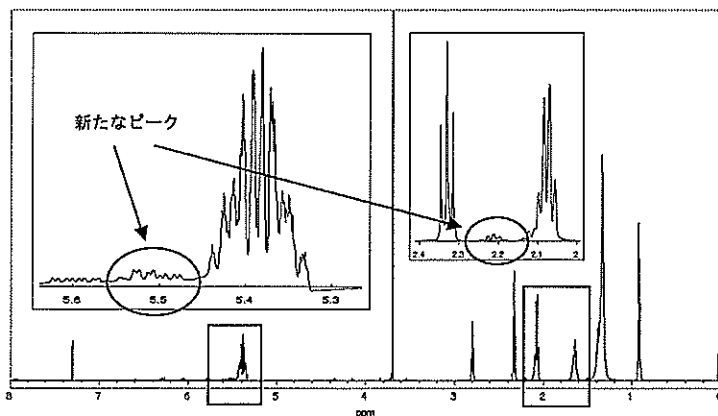
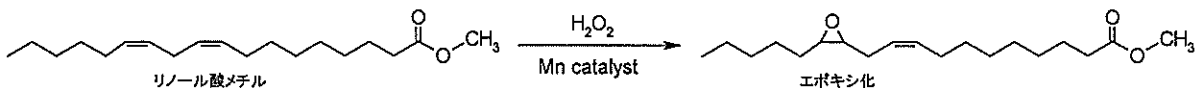


図16. 超音波インキ剥離試験結果

次に我々は、インキ中の最大成分である大豆油と反応しているのではないかと考え、化学的観点から検証を試みた。大豆油のモデル化合物としてリノール酸メチルエステルを用いて水中酸化反応を行い、¹H-NMRを測定して構造変化を確かめた。その結果、無触媒ではほとんど変化はなかったが、金属錯体を用いた場合は、二重結合へのエポキシ化が進行していた(図17)²¹⁾。エポキシ化物は、有機過酸を用いて酸化した場合の生成物から同定した。基質ピークの積分値の減少から変換率を算出すると、マンガン錯体が約26%、銅錯体が約16%であった。エポキシ基は、アルカリ水中では速やかに加水分解し、水酸基になるものと推測される。

したがって、脱墨触媒の作用機構は、インキ中の大豆油の二重結合部分を酸化して親水化することにより、水中への分散性を高めてパルプとの結合を緩め、インキ剥離を促進するものと考えられる。



【反応条件】(50°C×3h)

リノール酸メチル	1 mmol
NaOH	5 mmol
H ₂ O ₂	5 mmol
Mn-L1錯体	0.025 mmol
水	10 mL

【測定条件】

分析機器	: HI-NMR(500MHz)
測定溶媒	: 重水素クロロホルム(CDCl ₃)
ピーク基準	: テトラメチルシラン(TMS)=0ppm

図17. リノール酸メチルのモデル酸化反応

以上の結果をまとめると、脱墨触媒のインキ剥離効果に関する作用機構は、以下の①～②が相乗的に働いているものと推定される。

①パルプ表面のセルロース切断に伴ってインキを剥離

②インキ中の大豆油成分の二重結合部分を酸化し、親水化することでインキを剥離

脱墨触媒の設計の最適化にあたっては、上記①を適度に抑えつつ、上記②を如何に強化できるかが課題である。

4. おわりに

今回我々は、過酸化水素と金属錯体触媒を利用したpH中性付近における新しいパルプ処理法の検討を行い、DIP脱墨触媒の開発と粘着異物対策となる新しい脱墨法の可能性を示した。実用化に向けては様々な課題が残されていると思われるが、さらに研究を重ねて改良を進めていく所存である。

5. 参考文献

- 1) 紙パルプ技術協会編：紙パルプ製造技術シリーズ③パルプの洗浄・精選・漂白，紙パルプ技術協会，189-226(2000)
- 2) 腰塚哲夫：紙パルプ技術協会誌，56(7)，963-975(2002)
- 3) 藤安洸一郎：紙パルプ技術協会誌，51(6)，875-887(1997)
- 4) Pratima Bajpai, 訳) 樋口隆昌, 秦邦男：紙パルプ技術タイムス，41(11)，14-29(1998)
- 5) Bourbonnais, R., Paice, M.G. : *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 36, 823-827(1992)
- 6) Call, H.P., Mucke, I. : *J. Biotech*, 53, 163-202(1997)
- 7) Paice, M.G., Reed, I.E., Bourbonnais, R., Archibald, F.S., Jurasek, L. : *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, 260-300(1993)
- 8) Habe, T., Shimada, M., Higuchi, T. : *Mokuzai Gakkaishi*, 31, 54-55(1985)
- 9) Paszczynski, A., Craeford, R.L., Blanchette, R.A. : *Appl. Environ. Microbiol.*, 54(1), 62-68(1988)
- 10) Shimada, M., Habe, T., Umezawa, T., Higuchi, T., Okamoto, T. : *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 122, 1247(1984)
- 11) Ronald Hage, Achim Lienke : *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 206-222(2006)
- 12) Kurt Messner, Takashi Watanabe, et al : *Chemical Engineering Journal*, 112, 167-171(2005)
- 13) 國定裕司, 下山竜吾, ほか : 第87回春季年会予稿集, 日本化学会, 1 F1-46(2007)
- 14) 下山, 國定ほか(日新化学研究所) : 特許公開2007-126776号公報
- 15) 巖泰振, 呉世均 : 紙パルプ技術協会誌, 45(12), 1377-1382(1991)
- 16) 下戸秀聡, 社領正樹, 桐山泰輔, 坂口博脩 : 紙パルプ技術協会誌, 45(12), 1316-1334(1991)
- 17) シム・マーザ, ほか : 紙パルプ技術協会誌, 60(6), 890-899(2006)
- 18) 金沢毅 : 紙パルプ技術協会誌, 49(1), 121-130(1995)
- 19) ローゼンクランズ, ほか(ケミラ ケミカルズ) : 特許公開2007-510828号公報
- 20) エヴァンス, ほか(ソルヴェイ ミネラルズ) : 特許公開平9-105088号公報
- 21) Benjamin S., Lane and Kevin Burgess : *Chemical Reviews*, 103(7), 2457-2473(2003)