

木質系バイオマスの炭化と生成物の分析および

環境浄化・保全機能物質の開発

松井隆尚(工学部)

松下洋一(工学部)

菅本和寛(工学部)



1 はじめに

現在、木質系バイオマスは建築材、木工材、製紙パルプ用材などとしての需要が大きいが、再生産可能な特徴を生かし、エネルギー資源や化学資源として利用用途の拡大を目指すことが重要である。特に、スギは宮崎県が全国一の生産量を誇るが、間伐材、風倒木、製材端材、建築廃材などのほとんど利用用途の無いスギ材が多量に存在する。これらの有効活用を図るために、我々はスギ材を中心とした木質系バイオマスの化学的な総合利用の研究を続けている¹⁾⁵⁾。昨年度の学内共同研究では、「スギ材の有機成分抽出による新規用途の開発—シイタケ栽培用菌床材および天然抗菌剤への応用の試み—」について報告した⁶⁾。

樹木の炭化は古くから炭焼きとして行われ、製造された炭化物（木炭）は主に燃料として用いられてきた。ただし、スギ材を炭化して得られる炭化物は燃料用には適さない。樹木炭化物の新しい用途として、吸着剤^{7),8)}、水質浄化剤^{9),10)}、調湿剤¹¹⁾および窒素酸化物分解触媒^{12),13)}などに利用する試みが始められている。樹木の炭化では、炭化物のほかに煙を冷却捕集すると、木ガス、木酢液および木タールができる（図1）。この中で、木酢液は食品用薫香液、土壌改良剤、農薬補助剤、水畜産飼料添加剤などに利用され¹⁴⁾、また植物の発芽・成長促進作用や微生物に対する抗菌作用があることが報告されている^{15)・17)}。炭化生成物の製造方法や製造条件の違いは、性状、成分組成および利用効果に大きな影響を与えると思われるが、今までに炭化生成物全体について物質収支、組成および物性を総合的に調べた研究例はほとんどない。このため、スギ材の炭化条件と生成する炭化生成物の成分組成や物性の関係を調べ、利用用途開発のためスギ材炭化生成物の基礎的データを得る目的で研究を行ったので報告する。

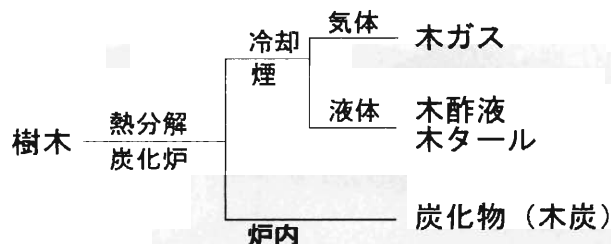


図1 樹木の炭化生成物.

2 結果と考察

2.1 炭化生成物の物質収支

図2に示す炭化反応装置により、スギ材の炭化を窒素気流下で行った。炭化時に発生する木ガス成分を分析する目的で、炭化反応装置のリービッヒ冷却器出口にテドラーパーグを付け、図3に示す4つの温度域で気体を捕集した。スギ辺材 20.2 g を炭化して、室温-400 °C間 (a) に 4310 cm³, 400-600 °C間 (b) に 2400 cm³, 600-800 °Cの間 (c) に 2950 cm³ および 800 °Cで保持1時間後約 500 °Cまで自然冷却1時間の間 (d) に 3180 cm³ の気体を捕集できた。ただし、炭化反応は窒素気流下 (約 20 cm³/min)で行っており、捕集した気体中の木ガス成分は窒素で希釈されていることになる。GC分析により、捕集した気体中に水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エチレン、エタンおよびプロパンが含まれていることを確認した。それぞれの木ガス成分をGC分析により定量した結果を表1にまとめた。発生量が多いガスは水素、一酸化炭素、二酸化炭素およびメタンの4種類であった。これらに比べエチレン、エタンおよびプロピレンの発生は少量であった。一酸化炭素や二酸化炭素は、比較的低温域から発生が見られ、400-600 °C間 (b) で最高量となった。水素とメタンの発生は炭化温度の上昇につれて増加し、特に水素は 600-800 °C間 (c) で大量に発生した。この木ガス分析の結果は、既報の種々の木質系材料の炭化により発生する木ガス成分の結果と傾向がよく似ている。全温度域を合計した木ガス成分の収率は使用したスギ材重量に対して約 18 %となった。

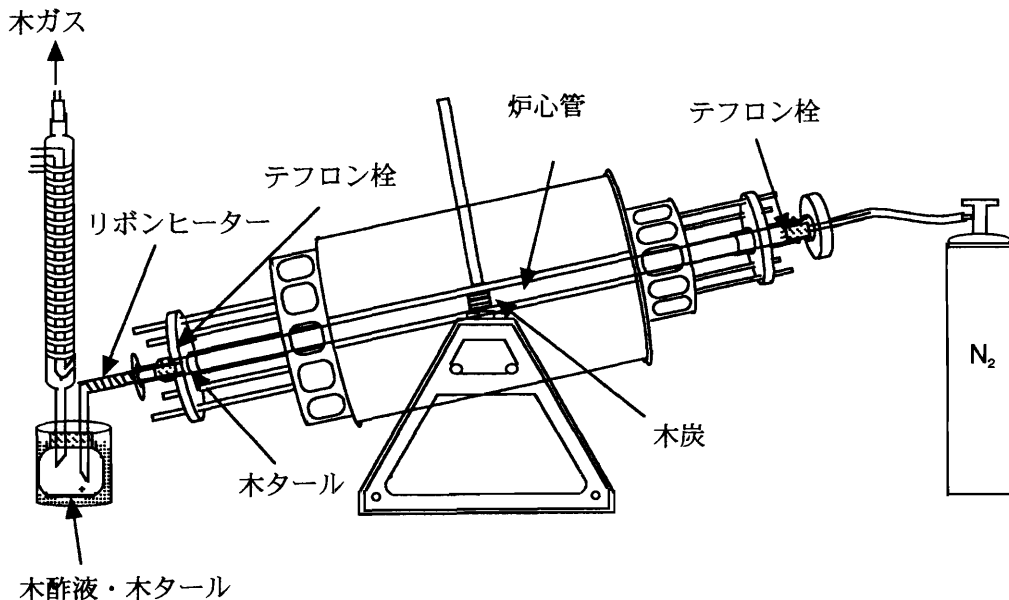


図2 スギ材の炭化用電気炉.

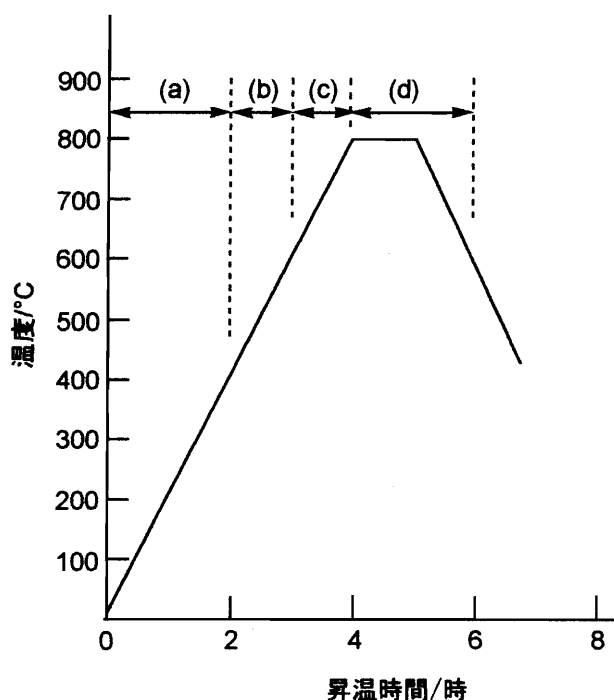


図3 スギ辺材の炭化における木ガス捕集温度域.
0-2時間 (a), 2-3時間 (b), 3-4時間 (c), 4-6時間 (d).

表1 スギ辺材 (20.2 g) の 800 °Cでの炭化において発生する木ガスの分析^{a)}

炭化温度/°C (捕集時間/h)	発生ガス/cm ³						
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆
室温-400 (2)	0	215.5	362.0	0.7	0.4	0.3	0
400-600 (1)	19.9	427.2	468.0	199.2	9.4	17.8	4.1
600-800 (1)	541.8	265.1	138.1	368.1	2.4	10.3	0.9
800 (1) 後冷却 (1)	333.9	143.1	31.5	111.3	0.6	0.6	0
合計	895.6	1050.9	999.6	679.3	12.8	29.0	5.0

a)スギ辺材の水含量: 11.0%.

スギ辺材の炭化温度 200-900 °Cでの炭化生成物とスギ心材の炭化温度 400 °Cおよび 800 °Cでの炭化生成物の物質収支を表2にまとめる。木酢液と木タールの合計収率は、炭化温度 200 °Cでは4%であるが、炭化温度 300-400 °Cで急激に増加し、炭化温度 500 °C以上では 50-55 % でほぼ一定となった。木酢液・木タールの生成は炭化温度 300 °C以上で起こりはじめ、炭化温度 400 -500 °C間でほぼ終了することを示唆している。一方、炭化物の収率は逆に炭化温度 200 °Cで 96 %, 300 °Cで 77 %, 400 °Cで 37 % と急激に減少し、同じく炭化温度 300 °C以上で炭化が進行していることを示している。しかし、木タール・木酢液の収率と異なり、炭化物収率は炭化温度 500 °Cを越えても一定とはならず、炭化温度の上昇に伴い徐々に減少した。炭化温度 500 °C以上での炭化物の収率の減少は、先に示した木ガス成分がさらに離脱し続けるためと考えられる。表2に示すように 800 °Cでの炭化時に発生する木ガス成分の収率は 18.2 % であり、これに木酢液・木タール収率および炭化物収率を合計すると約 98 % となり、使用したスギ材量にほぼ見合う生成物収支を示した。すなわち、スギ材の炭化では、炭化温度

500℃付近までスギ材構成成分中の含酸素有機成分の熱分解で一酸化炭素や二酸化炭素の発生を伴いながら低分子有機化合物や水などの生成が進み、一方、炭化温度500℃以上では木酢液・木タールを生成する反応はほぼ終了し、脱メチル化や脱水素の反応により黒鉛構造への変化が徐々に進行すると考えられる。

表2 スギ辺材および心材のいろいろな温度での炭化における炭化生成物の物質収支

スギ材 部位	水含量/%	炭化温度 /°C	炭化生成物/% ^{a)}			
			木ガス	木酢液	木タール	炭化物
辺材	11.0	200	- ^{b)}	2.6	1.3	95.2
辺材	11.0	300	-	15.5	1.2	77.3
辺材	11.0	400	-	34.6	12.7	37.3
辺材	11.0	500	-	40.2	11.9	30.6
辺材	11.0	600	-	36.3	13.6	29.2
辺材	11.0	700	-	38.6	12.2	26.6
辺材	11.0	800	18.2	42.0	13.0	25.2
辺材	11.0	900	-	42.5	10.0	24.9
心材	10.6	400	-	35.7	13.7	36.5
心材	10.6	800	-	45.5	11.8	29.9

a) 使用した材の重量に基づく。

b) 未測定。

2.2 スギ材木酢液の分析

炭化温度の異なるスギ木酢液を、キャピラリーGCを用いて成分分析した。図4に示す40種類の化合物を分析に用いた。炭化温度200℃、300℃および400℃で炭化して得られた木酢液のキャピラリーGCクロマトグラムを図5に示す。図5中の番号は図4に示した化合物番号に該当する。木酢液の各成分量は、従来GCクロマトグラムのピーク面積百分率により簡便に求められることが多かったが、著者らはスギ材木酢液成分を被検成分追加法を用いて、より厳密に定量することを試みた。定量分析結果を表3にまとめる。

スギ木酢液中の有機成分量および成分組成は炭化温度200-400℃間で急激に変化した。炭化温度200℃のスギ木酢液中にはフルフリルアルコールとメタノールおよび酢酸が極少量存在するのみであり、この温度で木材の成分の分解がほとんど起こっていないことを示している。フルフリルアルコールは炭化温度300℃の木酢液中にも存在したが、400℃以上の木酢液中には存在しなくなった。400℃以上で生成したほかの木酢液成分と二次的な化学変化を起こした可能性がある。炭化温度300℃の木酢液中には、メタノール、アセトン、カルボン酸類、フェノール、*p*-クレゾール、グアイアコール類、シクロテンおよびマルトールが存在し、木材成分の熱分解が活発に進み始めたことがわかる。炭化温度400℃では300℃と比べ、酢酸を除くカルボン酸類、アルキルフェノール類やグアイアコール類を含むフェノール性成分の増加が著しい。グアイアコール類の増加はスギ材構成成分であるリグニンの熱分解が400℃で盛んに起こっていることを示唆している。一方、炭化温度400℃以上で調製したスギ木酢液の成

分組成は、炭化温度 500 °C および 700 °C の木酢液を含めて、すべて類似していた。最も多く存在するのは酢酸 (30.9-36.7 g/dm³) であり、次いでメタノール (14.6-17.3 g/dm³) であった。このほかでは、低級カルボン酸類、フラン、フェノール、カテコール、グアイアコール類、シクロテンなどが主要な成分であった。400 °C 以上では木酢液・木タール生成量がほぼ一定になることも考え合わせると、木酢液・木タールの生成は 400 °C までにほぼ終了すると思われる。

いずれの炭化温度の場合でも、スギ材木酢液中にはシリンゴール類が存在していなかった。アカマツ (*Pine densiflora*), ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*), スギなど針葉樹由来の木酢液を分析した報告によると、同様にシリンゴール類は存在しないか、または存在しても微量であることが知られている。リグニンは図 6 に示す 3 種類のフェニルプロペン単位を持つモノマーが重合してできる生体高分子である。針葉樹であるスギ材リグニンの構成要素は、大部分がコニフェリルアルコール (II) で、少量の *p*-クマリルアルコール (I) を含むがシナピルアルコール (III) はほとんど含まない。このため、スギ材の炭化ではシナピルアルコール (III) 単位から由来するシリンゴール類が生成せず、コニフェリルアルコール (II) 単位から由来するグアイアコール類が多く生成する結果になったと考えられる。

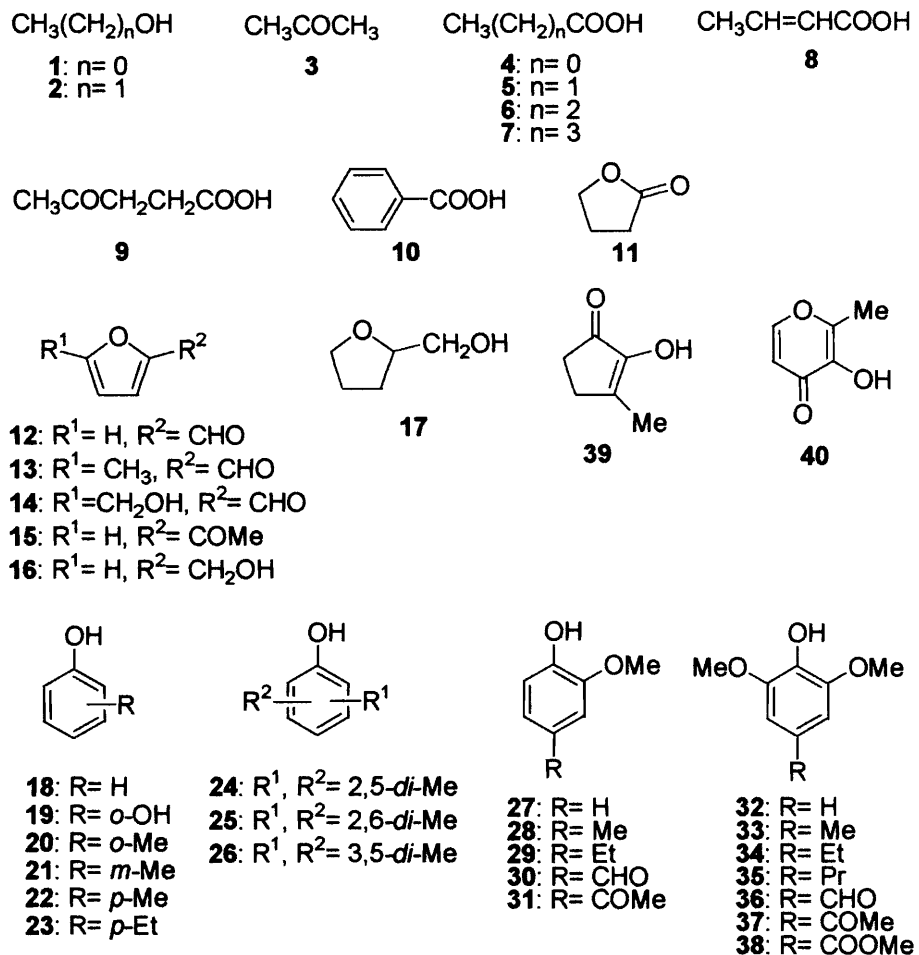


図 4 木酢液分析に用いた化合物。

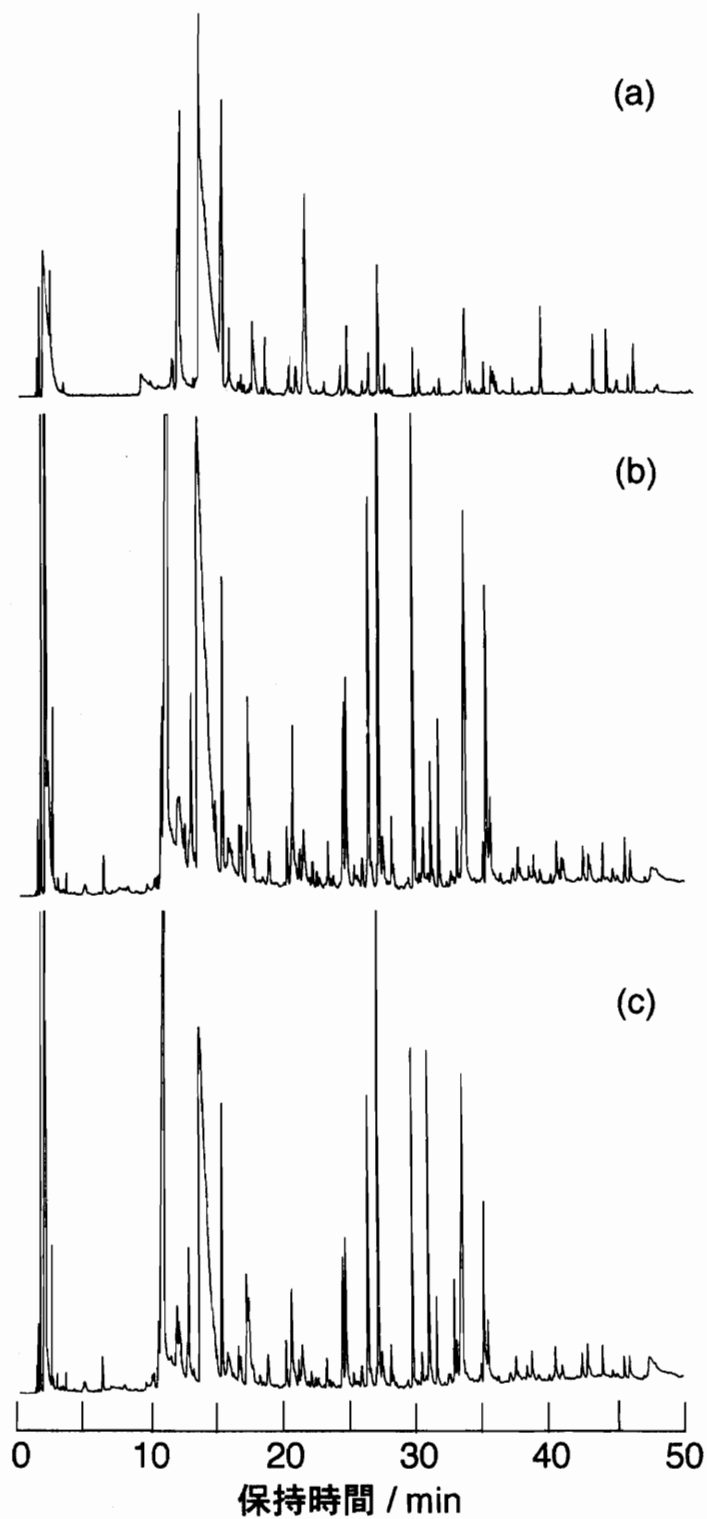


図5 いろいろな温度で炭化したスギ辺材木酢液のキャピラリーGCクロマトグラム.
炭化温度 300 °C (a), 400 °C (b), 800 °C (c) .

表3 スギ辺材木酢液のキャピラリーGCによる成分含有量の定量

化合物	含有量/g dm ⁻³				
	炭化温度/°C				
	200	300	400	600	800
メタノール (1)	0.10	10.57	17.29	15.34	14.60
エタノール (2)	0	0	0	0	0
アセトン (3)	0	0.70	0.37	0.54	0.99
酢酸 (4)	0.09	41.25	30.91	36.69	35.97
プロピオン酸 (5)	0	1.42	2.16	2.25	2.16
酪酸 (6) または γ-ブチロラクトン (11)	0	0.52	1.20	1.09	1.00
吉草酸 (7)	0	0	0.08	0.06	0.04
クロトン酸 (8)	0	0.02	1.94	1.09	1.69
レブリン酸 (9)	0	0	2.06	1.44	1.37
安息香酸 (10)	0	0	0.02	0.06	0.02
2-フルアルデヒド (12)	0	3.09	2.04	1.78	2.19
5-メチル-2-フルアルデヒド (13)	0	0.51	0.36	0.25	0.36
5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド (14)	0	1.26	0.57	0.31	0.43
2-アセチルフラン (15) または テトラヒドロフルフリルアルコール (17)	0	0.45	0	0	0
フルフリルアルコール (16)	8.72	2.01	0	0	0
フェノール (18)	0	0.02	2.55	1.50	1.16
ピロカテコール (19)	0	0	2.17	1.88	2.20
<i>o</i> -クレゾール (20)	0	0.01	0.03	0.33	0.15
<i>m</i> -クレゾール (21)	0	0	0.06	0.33	0.28
<i>p</i> -クレゾール (22)	0	0.04	0.25	0.72	0.73
4-エチルフェノール(23) または 3,5-キシレノール (26)	0	0	2.09	1.78	0.95
2,5-キシレノール (24)	0	0	0.06	0.04	0.03
2,6-キシレノール (25)	0	0	0	0.02	0.02
グアイアコール (27)	0	0.71	4.08	3.76	3.48
4-メチルグアイアコール (28)	0	0.27	2.87	2.60	2.61
4-エチルグアイアコール (29)	0	0.27	0.90	0.62	0.68
バニリン (30)	0	0.73	0.81	0.46	0.51
4-アセチルグアイアコール (31)	0	0.19	0.47	0.15	0.29
シリンゴール (32)	0	0	0	0	0
4-メチルシリンゴール (33)	0	0	0	0	0
4-エチルシリンゴール (34)	0	0	0	0	0
4-プロピルシリンゴール (35)	0	0	0	0	0
シリンガアルデヒド (36)	0	0	0	0	0
4-アセチルグアイアコール (37)	0	0	0	0	0
シリンガ酸メチル (38)	0	0	0	0	0
シクロテン (39)	0	0.23	2.78	2.66	2.64
マルトール (40)	0	0.41	0.55	0.38	0.76

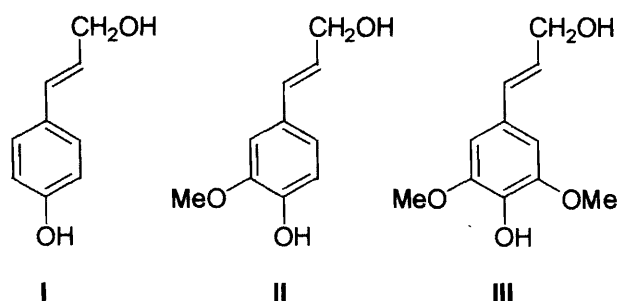


図6 リグニンを構成する3種類のフェニルプロパン単位.

2.3 炭化物の分析

スギ辺材木粉と炭化温度 300-800 °Cで調製したスギ辺材炭化物のFT-IR スペクトルを図7に示す。木粉と炭化温度 300 °Cの炭化物のスペクトルは互いによく似ており、この炭化温度まではスギ材の官能基構造に大きな変化がないことがわかった。炭化温度 400 °Cでは、OH 伸縮振動による 3400 cm^{-1} の吸収帯が 3200 cm^{-1} にシフトし、またアルコール性ヒドロキシル基の C-O 伸縮振動による 1000-1100 cm^{-1} の吸収は弱くなる。新たに 1700 cm^{-1} に C=O 伸縮振動、1600 cm^{-1} に C=C 伸縮振動および 1200-1300 cm^{-1} に逆対称性 C-(C=O)-C または C-(C=O)-O 伸縮振動によると考えられる吸収が大きく現れている。これらの結果から、炭化温度 400°Cでカルボニル基とオレフィン基の生成が起こっていることが推定される。600 °C以上になるとほとんどの吸収帯が明瞭に現れなくなり、炭化物が黒鉛構造に次第に変化することが伺える。このスペクトル変化は炭化の進行により脱水反応と脱水素反応が順次進行していることを示している。

各種の炭化温度で調製した炭化物の ESR スペクトルを図8に示す。炭化温度 300-600°Cの炭化物にラジカルが検出され、その g 値は 2.0020-2.0035 の範囲にあり、すでに石炭や焙焼したコーヒー豆で観測された g 値とほぼ等しい。炭化物粉末を ESR 試料管に詰めて測定しているので定量的にはいえないが、炭化温度 400-600 °Cで最も多くのラジカルが観察される。炭化温度 700 °C以上になるとラジカルはほとんど消失した。炭化温度 300-600 °Cで炭化物中の官能基の結合切断によりラジカル種が生成し、炭化温度 700 °C以上では芳香族多環構造の発達に伴い ESR 不活性になるためと考える。炭化温度域は若干異なるが、スギ材炭化物もほぼ同様の傾向を示した。

炭化物粉末を蒸留水に分散した溶液の pH を測定した結果を表4に示す。スギ辺材炭化物の懸濁水液の pH は、炭化温度が高くなるにつれて上昇した。400 °Cで炭化した炭化物は pH 5.39 の酸性を示し、500-700 °Cで炭化した炭化物は pH 6.00-7.00 の間となり、800 °C以上で炭化した炭化物はアルカリ性を示した。炭化温度 400 °Cおよび 800 °Cで調製したスギ心材炭化物も同様の傾向を示した。FT-IR スペクトル測定結果からも示唆されるように、炭化温度が低いとカルボキシル基やフェノール性ヒドロキシル基などが多く残存した炭化物となり、酸性を示す。一方、炭化温度が高いとこれらの官能基が黒鉛化の進行により失われ、炭化物中の灰分である金属酸化物の影響を受け、アルカリ性を示すようになると推定している。

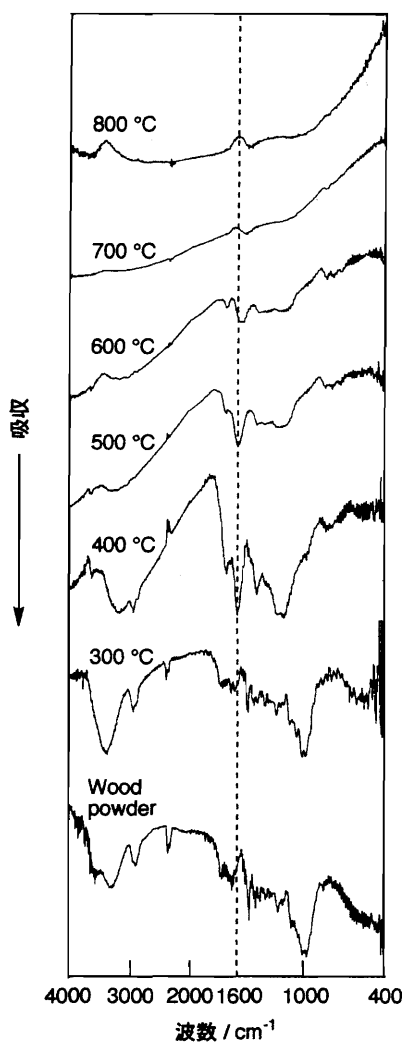


図7 スギ辺材および炭化温度 300-800 °C で調製した炭化物の FT-IR スペクトル.

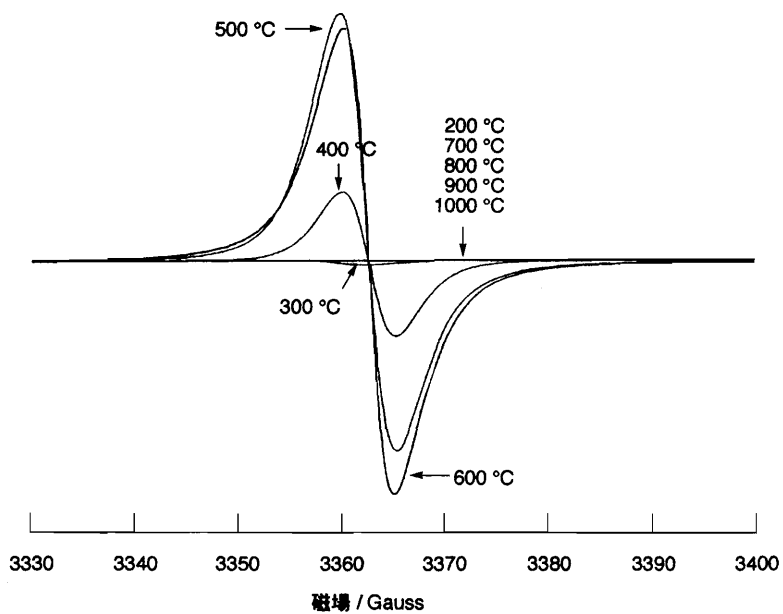


図8 炭化温度 200-1000 °C で調製したスギ辺材炭化物の ESR スペクトル.
 観測 g 値 (温度/°C); 2.0035 (200), 2.0030 (300), 2.0024 (400), 2.0023 (500), 2.0020 (600).

窒素吸着法による測定から求めたスギ材炭化物の比表面積、細孔容積および平均細孔半径を表4にまとめる。スギ辺材炭化物の比表面積は800℃までは炭化温度が高くなるほど増加したが、900℃では逆に800℃よりその値が若干減少した。スギ辺材炭化物の細孔容積は炭化温度が高いほど大きくなり600℃より高い温度ではほぼ一定となり、また平均細孔半径は炭化温度が高いほど小さくなり、600℃より高い温度ではほぼ一定となった。一方、スギ心材炭化物では炭化温度800℃でも比表面積および細孔容積の値が極めて小さく、炭化によるマイクロ細孔の形成が進んでいないことがわかる。辺材に比べ心材の方がち密で樹脂成分も多く炭化しにくいことが原因ではないかと思われる。心材の場合、マイクロ細孔の形成を進めるには高い炭化温度で長時間炭化を行うなど工夫が必要となるようである。今回の結果は、辺材と心材を分離しないで炭化すると炭化の進行状態が不均一な炭化物となる可能性を示唆しており、吸着用途などに使用する際には注意が必要である。

表4 いろいろな温度で炭化して得たスギ材炭化物の分析

スギ材 部位	炭化温 度/°C	水溶液の pH ^{a)}	細孔分析 ^{b)}		
			比表面積 /m ² g ⁻¹	細孔容積 /cm ³ g ⁻¹	平均細孔半径 /nm
辺材	400	5.39	11.2	0.013	2.35
辺材	500	6.11	59.7	0.028	1.78
辺材	600	6.32	201	0.088	1.17
辺材	700	6.77	355	0.077	1.07
辺材	800	8.89	394	0.066	1.30
辺材	900	9.24	278	0.082	1.00
心材	400	6.24	5.47	0.016	11.7
心材	800	8.25	10.8	0.004	7.54

a)炭化物0.5gを蒸留水50cm³に分散して測定。

b)窒素吸着法。

2.4 炭化物のアンモニアおよび硫化水素の吸着特性

スギ辺材およびスギ心材を炭化温度400℃と800℃で炭化した炭化物を吸着剤としたアンモニアの気相吸着実験の結果を図9に、また硫化水素の気相吸着実験の結果を図10にまとめる。アンモニアの気相吸着では、400℃で炭化した炭化物の吸着速度が速く、800℃で炭化した炭化物の吸着速度は遅くなった。スギ材炭化物の比表面積等の値とは相関していない。このため、アンモニアの吸着は炭化物表面の酸性官能基に基づく化学吸着の関与が大きいと考えられる。一方、硫化水素の気相吸着はアンモニアの場合と全く逆の傾向を示した。この場合も比表面積の大きさなどから説明できず、800℃で炭化した炭化物の吸着速度が速いのは、炭化物が塩基性であることと関連が大きいと思われる。今回の気相吸着実験結果は、悪臭成分である硫化水素ガスおよびアンモニアガスをスギ材炭化物で脱臭しようとする場合、炭化温度の異なるものを調製して使い分ける必要があることを示している。

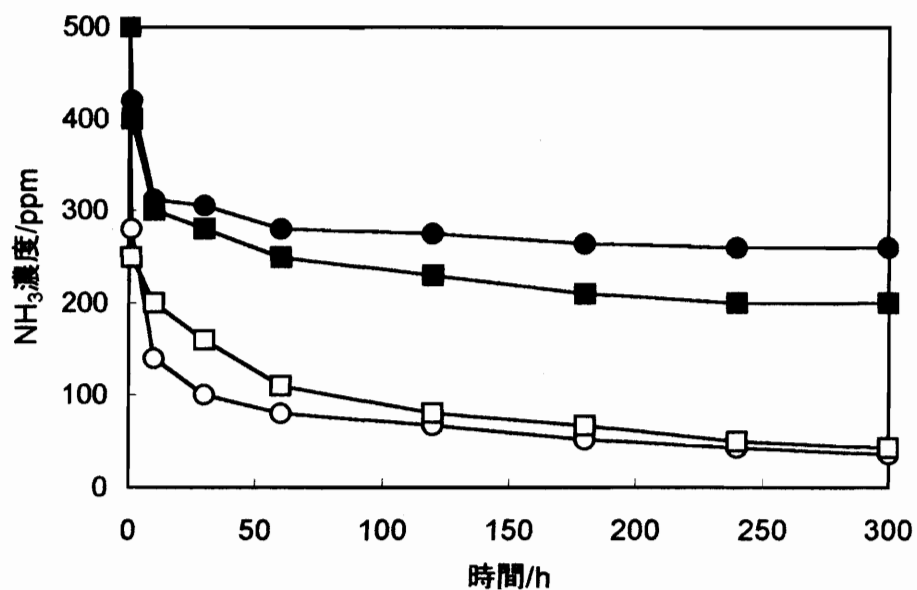


図9 炭化温度 400 °C および 800 °C で調製したスギ炭化物へのアンモニアガス吸着.
スギ辺材: 400 °C (○), 800 °C (●); スギ心材: 400 °C (□), 800 °C (■).

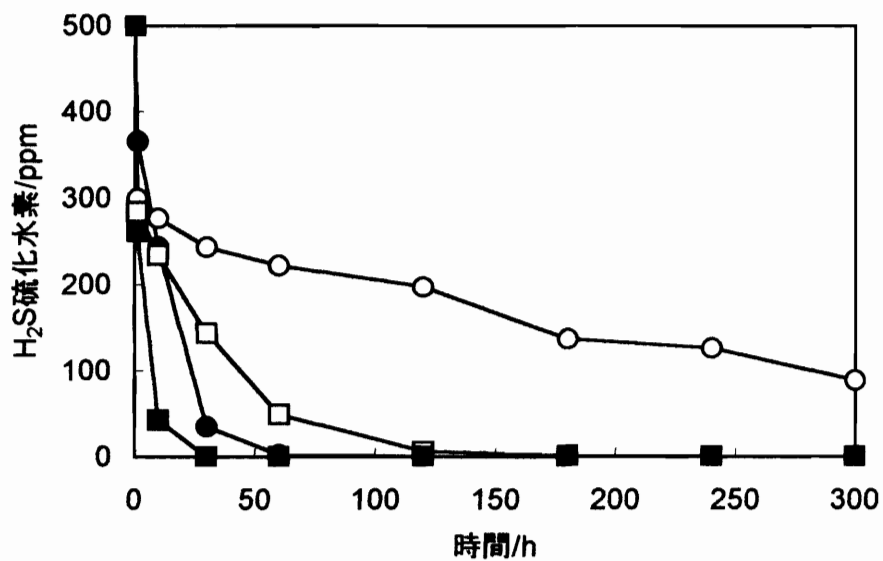


図10 炭化温度 400 °C および 800 °C で調製したスギ炭化物への硫化水素ガス吸着.
スギ辺材: 400 °C (○), 800 °C (●); スギ心材: 400 °C (□), 800 °C (■).

2.5 スギ材の炭化過程の考察

炭化生成物の物質収支や分析結果に基づきスギ材の炭化過程を次のように考察した。炭化温度の低温域で木材構成成分である多糖類やリグニンの熱による脱水反応や分解反応が進み、二酸化炭素、一酸化炭素、水および低分子有機化合物が木ガスおよび木酢液・木タールとして離脱する。同時に、カルボニル基、オレフィン基およびラジカルが炭化物中に増加する。炭化温度の高温域では、木酢液・木タールの生成は終了し、脱水素化や脱メチル化およびラジカル部位の結合により芳香族多環構造の骨核形成へと炭化が進むことが推定できる。

3 結論

スギ材の炭化を炭化温度を変えて行い、炭化生成物（木ガス、木酢液、木タールおよび炭化物）の物質収支、物性および成分分析を総合的に研究し、次のような点を明らかにした。

- 1) 木ガス成分は炭化の低温域で一酸化炭素と二酸化炭素および高温域で水素とメタンの発生が主となる。
- 2) 木酢液・木タールの生成は 400 °C まででほぼ終了し、400 °C 以上では木酢液成分組成も類似している。また、スギ材木酢液にはシリンゴール類は含有されていなかった。
- 3) 炭化物の FT-IR スペクトル測定から炭化温度 400 °C でカルボニル基やオレフィンが生成し、さらに温度が高くなると黒鉛化が進む。
- 4) 炭化温度 400-600 °C で ESR 活性なラジカル種の発生があり、スギ材成分の熱分解がこの温度域で活発であると推定した。
- 5) アンモニアガス吸着は炭化温度 400 °C の炭化物で速く、硫化水素吸着は炭化温度 800 °C の炭化物で速い。これらの吸着は炭化物の比表面積と相関が少なく、炭化物の酸性やアルカリ性に起因する化学吸着と推定した。

参考文献

- 1) 松井隆尚, 松下洋一, 菅本和寛, 田中達成, 李 元祥, 宮崎大学工学部紀要, 27, 51 (1998).
- 2) 松井隆尚, 松下洋一, 菅本和寛, 田中達成, 李 元祥, 宮崎大学工学部紀要, 27, 57 (1998).
- 3) 松井隆尚, 松下洋一, 菅本和寛, 藤島壮吾, 宮崎大学工学部紀要, 26, 7 (1997).
- 4) 松井隆尚, 松下洋一, 貝掛勝也, 喜堂浩英, 中山法親, 日化, 1995, 220.
- 5) 松井隆尚, 吉田健一, 中山法親, 水谷政美, 日化, 1991, 172.
- 6) 松井隆尚, 松下洋一, 菅本和寛, 宮崎大学学内共同研究成果報告書, pp. 55-65 (1999).
- 7) 安部郁夫, 木材工業, 51, 294 (1996).
- 8) L. L. Pulido, T. Hata, Y. Imamura, S. Ishihara, T. Kajimoto, *J. Wood Sci.*, 44, 237 (1998).

- 9) B. Khalfaoui, A. H. Meniai, R. Borja, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **64**, 153 (1995).
- 10) M. Yatagai, R. Ito, T. Ohira, K. Oba, *Mokuzai Gakkaishi*, **41**, 425 (1995).
- 11) I. Abe, M. Hitomi, N. Ikuta, I. Kawafune, K. Noda, Y. Kera, *Seikatsu Eisei*, **39**, 333 (1995).
- 12) T. Furutsuka, T. Hata, Y. Imamura, S. Ishihara, *Wood Research*, **84**, 46 (1997).
- 13) 古南 博, 澤井一喜, 人見充則, 安部郁夫, 計良善也, 日化, **1994**, 582-584.
- 14) 総説: 木材炭化成分多用途技術研究組合編, “木炭と木酢液の新用途開発研究成果集” 木材炭化成分多用途技術研究組合 (1990) .
- 15) M. Yatagai, G. Unrinin, *Mokuzai Gakkaishi*, **35**, 564 (1989) and references therein.
- 16) A. Ohta, L. Zhang, *Mokuzai Gakkaishi*, **40**, 429 (1994).
- 17) 黒沢隆司, 宮本敏澄, 夏目俊二, 杉山 弘, 日林北支論, **44**, 216 (1996).