

木質バイオマスの炭化反応：スギ辺材木酢液成分の生成量に及ぼす酢酸水溶液処理および炭化物添加の影響¹⁾

松井 隆尚¹⁾・松下 洋一²⁾・菅本 和寛³⁾・魯 保旺⁴⁾

Carbonization Reaction of Wood Biomass: Effect of Pretreatment with Acetic Acid and Addition of Charcoal on Yields of Carbonization Products and Constituents in Wood-Vinegar from Sugi Sapwood

Takanao MATSUI, Yoh-ichi MATSUSHITA, Kazuhiro SUGAMOTO, Baowang LU

Abstract

Sugi sapwoods treated with aqueous acetic acid were carbonized at 400 °C for 1h under nitrogen gas to afford wood-vinegar, wood-tar and charcoal. Yield of the wood-vinegar was increased by treatment with aqueous acetic acid, and yields of the wood-tar and the charcoal were decreased. Eleven components in the wood-vinegar were determined by capillary gas chromatography (capillary GC). Amounts of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde and 2-furaldehyde in the wood-vinegar were increased after the acid treatment, but amounts of carboxylic acids, phenols, pyrocatechol, guaiacols, and maltol were almost constant.

A mixture of sugi sapwood and charcoal as an additive was carbonized at 400 °C for 1h under nitrogen gas. Amounts of acetic acid and propionic acid in the wood-vinegar were increased with the increase in charcoal amount. On the other hand, amounts of furans, maltol, phenols, pyrocatechol and guaiacols were decreased.

Key words:

Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) sapwood, Charcoal, Wood-Vinegar, Capillary gas chromatography (capillary GC), Carbonization

1. 緒言

樹木の構成成分を分離・変換する手段の一つとして炭化法があり、炭化生成物として炭化物、木酢液および木タールが得られる。スギ材炭化生成物の調製およびそれらを有効利用するためには、スギ材炭化反応の過程および炭化生成物の収支、物性および

成分組成を明らかにすることが重要と考えられる。これまでの研究で、炭化生成物の物質収支および木酢液成分組成が、原料樹木の種類、部位、含水率および炭化温度によって変化することが分かった²⁻⁸⁾。本研究では、酢酸水溶液処理および炭化物添加したスギ辺材を炭化し、炭化生成物の収支および木酢液成分の成分組成に及ぼす影響を明らかにすること

¹⁾ 物質環境化学科教授

²⁾ 物質環境化学科助教授

³⁾ 物質環境化学科助手

⁴⁾ 物質工学専攻院生

を目的にした。

2. 実験

2.1 スギ辺材試料

宮崎県高岡町産スギ材(*Cryptomeria japonica* D. Don)から辺材を取り出し、おがくず(60-115 メッシュ)にし、24 時間 100 °Cで乾燥して試料とした。ケット式赤外水分測定器による重量減少から求めた含水率は約 0.9 %であった。

2.2 酢酸水溶液で処理したスギ辺材の炭化生成物の調製

300 cm³の蒸留水または酢酸水溶液(3 または 30 v/v%)におがくず状スギ辺材試料 30 g を入れ、超音波洗浄器を用いて1 時間室温で処理した後、ガラスフィルターを使ってろ過した。おがくず状スギ辺材試料は蒸留水で十分に洗浄した後、100 °Cで 40 時間乾燥した。一方、ろ液を凍結乾燥して得られたものを抽出物とした。処理したスギ辺材のFT-IR スペクトルを顕微赤外分光光度計(日本分光 Herscel FT/IR-300)を用いて測定した。

蒸留水または酢酸水溶液で処理したスギ辺材の炭化を既報⁵⁾の炭化用電気炉を用いて行った。試料を入れた磁製ボートを炭化用電気炉の炉心管中央に置き、窒素ガスを約 20 cm³・min⁻¹で流しながら、200 °C・h⁻¹の昇温速度で400°Cまで昇温し、1 時間保持して炭化を行った。室温まで自然冷却した後、炉心管から炭化物を取り出した。受器に捕集した木酢液と木タールの混合液は遠心分離(2500 rpm, 1 時間)後、一晚静置した。混合液を上層(木酢液)と下層(木タール)に分離した。上層を採取して木酢液を得た。

2.3 炭化物中の無機成分の分析

角状材スギ辺材を窒素雰囲気(20cm³・min⁻¹)下、600 °Cで1 時間保持する条件で炭化して得られた炭化物を粉末にし、24 時間 100 °Cで乾燥し、添加用炭化物とした。炭化物を炭化用電気炉に入れ、空気を流量 200 cm³・min⁻¹で流しながら 200 °C・h⁻¹昇温速度で850 °Cまで加熱し、1 時間保持する条件で灰化した。その灰化物の無機成分を蛍光X線分析装置(理学電気工業)で分析し、金属酸化物と

して存在するものとして炭化物重量に対する百分率で算出した。

2.4 炭化物を添加したスギ辺材の炭化生成物の調製

2.3 で調製した炭化物をおがくず状スギ辺材に 0, 25, 100 または 300 w/w%の割合で混合した。炭化物を添加したスギ辺材を窒素雰囲気下 400 °Cで 1 時間保持する条件で炭化し、前述と同様の方法で、木酢液、木タールおよび炭化物を得た。

2.5 木酢液の成分分析

キャピラリー GC 分析は水素炎イオン化検出器(FID)とデータ処理装置 Chromatopac C-R4A を接続したガスクロマトグラフ GC-14B(島津製作所)を使用して行った。テレフタル酸処理ポリエチレングリコール修飾キャピラリーカラム BP-21(0.25mmI. D. ×25m, SGE Japan)を分析に使用した。スギ辺材木酢液をメンブレンフィルター(0.45 μm)で濾過したのち 1 μl をキャピラリーGC 測定に使用した。標品添加法により木酢液成分の定性分析を行い、また被検成分添加⁹⁾により定量分析を行った。

スギ辺材木酢液に存在を確認している化合物の中で、主要な成分 11 種類を分析対象とした：メタノール(1)、酢酸(2)、プロピオン酸(3)、2-フルアルデヒド(4)、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド(5)、マルトール(6)、フェノール(7)または α -クレゾール(8)、ピロカテコール(9)、グアニアコール(10)および 4-メチルグアニアコール(11)⁴⁾。図1に分析対象化合物の化学構造を示す。

A の標準分析条件により、メタノール、酢酸およびプロピオン酸を除く 9 種類の化合物を分析した。メタノール、酢酸およびプロピオン酸については B の分析条件で分析した。

(A) 標準分析条件

キャピラリーカラム：BP 21, カラム昇温条件：45 °C (0-3 min), 45→209 °C (4 °C・min⁻¹, 3-44 min), 209 °C (44-50 min)。インジェクション温度：300 °C, ディテクター温度：300 °C。キャリアーガス：He。

(B) メタノール、酢酸およびプロピオン酸の分析条件

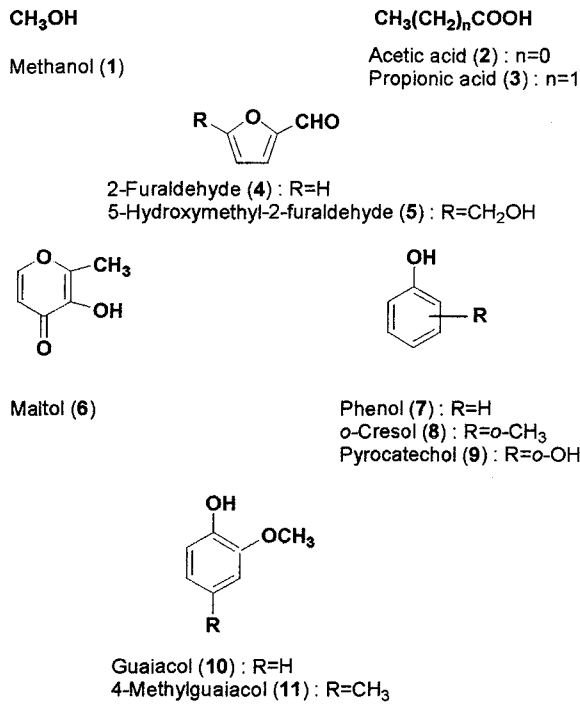


Fig. 1 Components analyzed by GC

キャピラリーカラム：BP 21, カラム昇温条件：45 °C (0-3 min), 45→109 °C (4 °C・min⁻¹, 3-19 min), 109 °C (19 min)。インジェクション温度：150 °C, ディテクター温度：300 °C。キャリアーガス：He。

3. 結果および考察

3.1 炭化生成物の収率および木酢液成分の生成量に対する酢酸水溶液処理の影響

蒸留水および酢酸水溶液で処理したスギ辺材の FT-IR スペクトルを図 2 に示す。いずれの処理の場合も FT-IR スペクトルに大きな変化は見られなかった。

スギ辺材の蒸留水処理および酢酸水溶液処理による重量変化と抽出物量を表 1 に示す。酢酸水溶液で処理したスギ辺材の重量は未処理と比較して減少した。また、酢酸水溶液濃度の増加につれて、スギ辺材重量は減少する傾向があった。濾過して得られた酢酸水溶液を凍結乾燥して抽出物を得た。抽出物量はスギ辺材の重量減少分にほぼ相当した。酢酸水溶液処理をすることにより、スギ辺材中の非結晶質ヘミセルロースや無機塩などの一部が加水分解され、可溶化したことが推定できる。既に樹木の温泉水処理でヘミセルロースの加水分解^{10,11)} および塩酸の処理で無機塩の溶出¹²⁾ が起こることが知られている。酢酸水溶液で処理したスギ辺材の炭化を窒素雰囲気下 400 °C で 1 時間保持する条件で行った結果を表 2 に示す。蒸留水および酢酸水溶液で処理したスギ辺材木酢液の収率は未処理のスギ辺材の収率に比べ増加し、木タールおよび炭化物の収率は減少した。しかし、収率の変化は酢酸水溶液の濃度に依存せず、蒸留水処理によるものと同等であった。

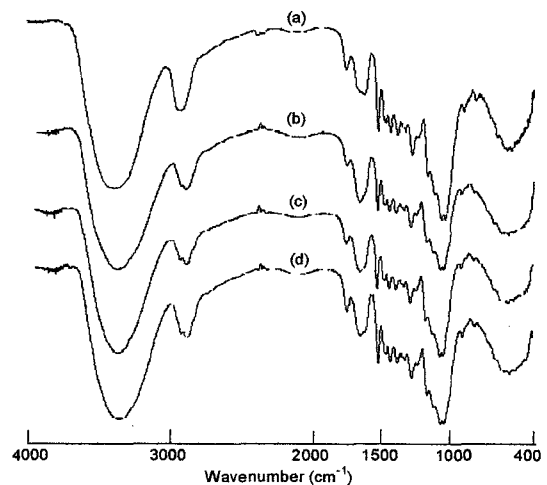


Fig.1 FT- IR spectra of Sugi sapwood treated with aqueous acetic acid. Before (a) and after treating with water(b), 3 % AcOH (c), 30 % AcOH (d).

Table 1 Weight changes of Sugi sapwood before and after treating with aqueous acetic acid

Treatment	Before		After			Extract	
	Weight /g	MC ¹⁾ /%	Weight /g	MC ¹⁾ /%	Loss /%	Weight /g	Yield /%
H ₂ O	30.00	0.9	29.69	0.9	1.03	0.28	0.93
3 % AcOH	30.00	0.9	29.64	0.8	1.20	0.38	1.27
30 % AcOH	29.99	0.9	29.40	0.8	1.97	0.57	1.90

1) Moisture content

Table 2 Material balance of carbonization products from Sugi sapwood treated with aqueous acetic acid

Treatment	Yield /%			Total /%
	Wood-vinegar	Wood-tar	Charcoal	
None	35	13	35	83
H ₂ O	43	8	33	84
3 % AcOH	43	9	31	83
30 % AcOH	44	9	31	84

Table 3 Amounts of constituents in wood-vinegar obtained from carbonization of Sugi sapwood treated with aqueous acetic acid ¹⁾

Treatment	Amount based on 1 kg Sugi wood /g									
	1	2	3	4	5	6	7+8	9	10	11
None	8.09	12.86	1.07	1.05	1.02	0.35	0.35	1.16	1.50	1.44
H ₂ O	8.17	12.85	1.15	4.21	6.13	0.40	0.37	1.11	1.44	1.43
3 % AcOH	7.90	12.57	1.06	10.32	6.09	0.35	0.30	1.02	1.49	1.51
30 % AcOH	8.09	12.56	1.02	10.35	6.12	0.40	0.36	1.18	1.50	1.49

1) Determined by capillary GC: methanol (1), acetic acid (2), propionic acid (3), 2-furaldehyde (4), 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (5), maltol (6), phenol (7), *o*-cresol (8), pyrocatechol (9), guaiacol (10) and 4-methylguaiacol (11).

蒸留水および酢酸水溶液で処理したスギ辺材木酢液中の 11 種類の成分をキャピラリーGCにより、定量分析した結果を表 3 に示す。処理したスギ辺材木酢液では 2-フルアルデヒド(4)および 5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド(5)の生成量が未処理の場合に比べ増加した。しかし、フェノール、ピロカテコール、グアイアコールおよび 4-メチルグアイアコールの生成量には大きな違いが見られなかった。酢酸水溶液処理をすることにより、スギ辺材の構成成分へミセルロースが一部加水分解され、低分子化した糖から 2-フルアルデヒドおよび 5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドの生成¹³⁾する割合が増加したためと考えられる。

3.2 炭化生成物の収率および木酢液成分の生成量に対する炭化物添加の影響

蛍光 X 線分析により、添加物として用いた炭化物には CaO 0.46 %, MgO 0.02 %, Al₂O₃ 0.02 %, K₂O 0.07 %, Fe₂O₃ 0.07 %, NiO 0.01 %, ZnO 0.03 % および CuO 0.01 % が含有されていることが分かった。この炭化物を添加してスギ辺材を 400 °C で 1 時間

保持する条件で炭化した。木酢液、木タールおよび炭化物の収率は未添加の場合と比較して添加してもほとんど違いがなかった。

炭化物を添加したスギ辺材から得た木酢液中の 11 成分をキャピラリーGC で、定量分析した結果を表 4 に示す。炭化物を添加すると、スギ辺材木酢液中の酢酸およびプロピオン酸の生成量は大きく増加した。一方、メタノールの生成量は変化しなかった。2-フルアルデヒド、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド、マルトール、フェノールまたは *o*-クレゾール、ピロカテコール、グアイアコールおよび 4-メチルグアイアコールの生成量は、25 % の炭化物添加では変化なく、100 % と 300 % の炭化物添加で減少した。

添加炭化物中のカルシウムやアルミウムなどの無機塩^{12,13)}や炭素そのものが触媒^{14,15)}となり、炭化の過程で酢酸およびプロピオン酸の生成を促進する可能性が考えられる。一方、添加炭化物量の増加でフラン類、フェノール類およびマルトールの生成量が減少したのは、添加炭化物へ吸着して何らかの化学反応を起こしたのではないかと推定している。

Table 4 Amounts of constituents in wood-vinegar obtained from carbonization of Sugi sapwood in the presence of charcoal as an additive ¹⁾

Additive ²⁾	Amount based on 1 kg Sugi sapwood /g										
	%	1	2	3	4	5	6	7+8	9	10	11
0		5.86	9.24	0.79	1.00	0.91	0.49	0.38	1.51	1.50	1.91
25		5.54	12.74	0.86	1.03	1.01	0.53	0.39	1.49	1.55	1.89
100		5.42	16.50	1.33	0.96	0.52	0.25	0.30	1.47	1.15	0.52
300		5.06	16.70	1.56	0.25	0.22	0.05	0.16	0.21	0.35	0.18

1) Determined by capillary GC: methanol (1), acetic acid (2), propionic acid (3), 2-furaldehyde (4), 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (5), maltol (6), phenol (7), *o*-cresol (8), pyrocatechol (9), guaiacol (10) and 4-methylguaiacol (11).

2) Additive : charcoal obtained from Sugi sapwood at 600 °C for 1h under nitrogen gas.

4. まとめ

- 酢酸水溶液で処理したスギ辺材から得られた木酢液は、2-フルアルデヒドおよび5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドなどのフラン類の生成量が増加することが分かった。
- 炭化物を添加したスギ辺材から得られた木酢液は、酢酸やプロピオン酸の生成量が増加することが分かった。

参考文献

- この論文を、“樹木バイオマスの有機化学資源としての利用研究”の第26報とする。
- 第25報：松井隆尚，松下洋一，菅本和寛，日高健一，宮崎大学工学紀要，31，69-74（2002）。
- 松下洋一，菅本和寛，日高健一，松井隆尚，日本化学会誌，2002，385-391。
- 松井隆尚，松下洋一，菅本和寛，日高健一，宮崎大学工学紀要，30，35-40（2001）。
- 松井隆尚，松下洋一，菅本和寛，徳田陽之助，日本化学会誌，2000，53-61。
- 松井隆尚，松下洋一，菅本和寛，徳田陽之助，日高健一，宮崎大学工学部紀要，29，51-58（2000）。
- 松井隆尚，松下洋一，菅本和寛，徳田陽之助，小玉義和，中田一則，小田誠，山内博利，宮崎

大学工学部紀要，28，73-80（1999）。

- 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，27，57-61（1998）。
- 小島次雄，大井尚文，森下富士夫，“機器分析シリーズガスクロマトグラフ法”，共立出版，1985，120-121。
- 佐々木陽，蓬田茂，梅津芳生，成田榮一，木材学会誌，47，171-179（2001）。
- 佐々木陽，久保田史，高橋亨，梅津芳生，成田榮一，森邦夫，高分子論文集，54，316-324（1997）。
- M. R. Gray, W. H. Corcoran, and G. R. Gavalas, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 647-651 (1985).
- F. Dietrich and W. Gerd, “Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions”, Walter de Grayter (Berlin), 1984, 328-338.
- 持田勲，“炭素材の化学と工学”，朝倉出版，206-219（1990）。
- 真田雄三，鈴木基之，藤元薫，“新版活性炭基礎と応用”，朝倉出版，150-164（1992）。