

木質バイオマスの炭化反応:スギ辺材炭化物の官能基形成に及ぼす酸素雰囲気の影響

松井 隆尚¹⁾・松下 洋一²⁾・菅本 和寛³⁾・藤本 逸⁴⁾

Carbonization of Wood Biomass : Effects of Oxygen Concentration in Carbonization Atmospheres on Functional Group Formation of Sugi Charcoal

Takanao MATSUI, Yoh-ichi MATSUSHITA, Kazuhiro SUGAMOTO, and Suguru FUJIMOTO

Abstract

Sugi sapwood was carbonized at 300 °C for 1h under oxygen-nitrogen atmosphere. The relationship between the carbonization conditions and the chemical structure of the charcoal was investigated. The results were as follows :

- 1) IR and ¹³C-NMR spectrum of the charcoal carbonized under oxygen-nitrogen atmosphere showed higher amount of carboxylic groups than the charcoal carbonized under nitrogen atmosphere.
- 2) The charcoal carbonized under oxygen-nitrogen atmosphere adsorbed higher amount of alkali (NaOH, NaHCO₃), benzylamine, ammonia gas, methylamine gas than charcoal carbonized under nitrogen atmosphere.

Key words:

Sugi, carbonization, charcoal, oxygen, functional group

1. 緒言

現在,木質系バイオマスは建築木工材や製紙パルプ用材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。

著者らは,木質系バイオマスの化学的有効利用の一環として,間伐材,廃材および樹皮等を有機化学資源として利用するための基礎的研究を行っており,既にスギ材の窒素下での炭化における炭化温度と炭化生成物の収支,成分組成および化学構造について詳細に検討し報告している²⁻⁷⁾。

樹木の炭化は古くから行われており,製造された炭化物は主として燃料として用いられてきた。近年炭化

物は,吸着剤,触媒,電磁波遮蔽および環境浄化など多くの用途が提案され,性能評価が行われている⁸⁻¹⁰⁾。

炭化物を吸着剤として用いる場合,主に細孔径や表面積等の物理的構造および官能基やラジカルなどの化学構造による表面物性とその性能を左右すると考えられる。400 °C以下の比較的低温域で炭化した炭化物には,その表面に多くの酸性官能基が存在し,アンモニアなど塩基性物質に対する吸着性能が優れていることが知られている。また,炭化物の機能化を目指して,酸化による炭化物表面の酸性官能基の導入が検討されている¹¹⁻¹⁵⁾。最近,酸素存在下で樹木を炭化すると炭化物に酸性官能基を導入できることが報告された¹⁶⁾。

今回,スギ材炭化物の表面化学構造を変化させる目的で酸素-窒素混合雰囲気下での炭化を行い,炭化物の酸素官能基形成に与える影響および炭化物の吸着性能について調べたので報告する。

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

2. 実験

2.1 試料

宮崎県産のスギ(*Cryptomeria Japonica* D. Don)の辺材部分をワイレー型粉碎機を用いて粉末にした後、加温型ソックスレー抽出機を用い、メタノール抽出して溶媒可溶部を除去後、10~20メッシュに大きさを揃えて乾燥を行い試料として用いた。

2.2 酸素-窒素混合雰囲気下でのスギ辺材の炭化

試料の炭化は、既報^{2~7)}に従い、炉心管出口に冷却浴とリービヒ冷却器を持つ受け器を接続した炭化用電気炉装置を用いて行った。試料は燃焼ボード10A(20 mm×12 mm×150 mm)に約15 gを詰め炉心管中央に置いた。酸素-窒素混合雰囲気下に200 °C/hで300 °Cまで昇温して、1時間保持後、自然冷却する方法で炭化を行った。炭化の間に流出する木タール・木酢液を受け器に集め、遠心分離して上層の木酢液と木タールにそれぞれ分離した。炉心管内部に付着する木タールはアセトンに溶解し、減圧下にアセトンを留去して集め、受け器に捕集した木タールと合わせて収量とした。

2.3 酸素-窒素混合雰囲気下で炭化した炭化物の官能基・化学構造の分析

得られた炭化物はワンダーブレンダー(大阪ケミカル株式会社)で微粉末にし、105 °Cの乾燥器中で乾燥して次の測定を行った。

(1) アルカリ吸着実験

炭化物0.25 gを0.1 M NaOHあるいはNaHCO₃水溶液25 cm³中に懸濁し、25 °Cで196時間振とう後、上澄み液を秤取して0.05 M HCl水溶液で中和滴定し、NaOH吸着量(全酸性官能基量)およびNaHCO₃吸着量(強酸性官能基量)を求めた¹⁶⁻¹⁷⁾。

(2) 炭化物懸濁水液のpH測定

JIS K 1474の方法に準じて測定を行った。30分間沸騰して脱気した蒸留水を測定に用いた。脱気蒸留水100 cm³に炭化物1.0 gを加え、懸濁水液を10分間沸騰した。蒸発による減少分の蒸留水を追加し、炭化物懸濁水液を密栓して室温まで冷却した。炭化物懸濁水液をしばらく攪拌した後、静置して懸濁水溶液のpHを測定した。

(3) フーリエ変換赤外吸収(FT-IR)スペクトル測定

フーリエ変換赤外スペクトル装置FT/IR-300(日本分光(株)製)を測定に用いた。FT-IRスペクトル測定はKBr

法により行い、炭化物を1 mg/100 mgの試料濃度として測定した。

(4) ¹³C-NMR測定

NMR DSX-300(ブルカー社製)を測定に用いた。¹³C-NMR測定は炭化物を直径4 mmのセラミックカプセルに入れ75.48 MHzでVA-CP法により測定した^{8),18)}。

2.4 酸素-窒素混合雰囲気下で炭化した炭化物を吸着剤とした液相吸着および気相吸着

ヨウ素に対する吸着実験は、炭化物0.5 gを0.2 Mヨウ素水溶液10 cm³中に懸濁し、25 °Cで120時間振とう後、上澄み液を秤取して0.1 Mチオ硫酸ナトリウム水溶液でヨウ素滴定し、ヨウ素吸着量を求めた。炭化物1.0 gあたりの比表面積を次の式により算出した⁷⁾。

$$\text{比表面積} = \text{ヨウ素吸着量} / \text{ヨウ素分子量} \times \text{アボガドロ定数} \times 4.0 \times 10^{-19} \times 2$$

ベンジルアミンに対する吸着実験は炭化物50 mgを0.2 mg/cm³ベンジルアミンの水溶液(pH=10.5)10 cm³に加え25 °Cで12時間振とうし、遠心分離を行った後、上澄み液をメンブレンフィルターでろ過して紫外光256 nm($\epsilon = 2.08 \times 10^3$)で吸光度を測定し、ろ液中のベンジルアミンの残存量を求め、吸着量を算出した。

メチルアミンおよびベンゼンに対する吸着実験は炭化物25 mgをテドラーバックに入れ、窒素ガス5 dm³を封入後、シリンジで初期濃度が200 ppmになるようにメチルアミンあるいはベンゼンガスを注入して行った。経時的にテドラーバック内の気体を採取し、ガステック社製アミン類検知管あるいはベンゼンガス検知管でガス濃度を測定した。比較として市販のヤシガラ活性炭25 mgを用い同条件で吸着実験を行った。

アンモニアに対する吸着実験は、炭化物100 mgをテドラーバックに入れ、窒素ガス5 dm³を封入後、シリンジで初期濃度が700 ppmになるようにアンモニアガスを注入して行った。経時的にテドラーバック内の気体を採取し、ガステック社製アンモニアガス検知管でアンモニアガス濃度を測定した。

3. 結果および考察

3.1 スギ辺材の炭化生成物量に対する酸素雰囲気の影響

スギ辺材を酸素-窒素混合雰囲気(5%O₂/N₂10%O₂/N₂および空気)を180 cm³/minで流しながら、200 °C/hの

Table 1. Material balance of carbonization products of Sugi sapwood^{a)} under oxygen-nitrogen atmosphere at 300 °C

| Gas composition | Yield ^{b)} /% | | | Total /% | Loss /% |
|-----------------------------------|------------------------|--------------|----------|----------|---------|
| | Charcoal | Wood-vinegar | Wood-tar | | |
| N ₂ | 40 | 37 | 8 | 85 | 15 |
| 5%O ₂ /N ₂ | 40 | 40 | 7 | 87 | 13 |
| 10%O ₂ /N ₂ | 38 | 41 | 7 | 86 | 14 |
| Air | 31 | 42 | 7 | 80 | 20 |

a)Moisture content : 2~3%.

b)Based on the weight of the sapwood used.

Table 2. Amount of base uptake and pH of charcoals carbonized at 300 °C under oxygen-nitrogen atmosphere

| Gas composition | Base up take ^{a)} | | pH ^{b)} |
|-----------------------------------|----------------------------|--------------------|------------------|
| | /mmol g ⁻¹ | | |
| | NaOH | NaHCO ₃ | |
| N ₂ | 5.63 | 0.13 | 5.51 |
| 5%O ₂ /N ₂ | 5.71 | 0.17 | 5.33 |
| 10%O ₂ /N ₂ | 5.85 | 0.27 | 5.00 |
| Air | 6.61 | 0.86 | 4.57 |

a)0.25 g of the charcoal was soaked in 25 cm³ of 0.1 M NaOH or 0.1 M NaHCO₃ for 196 h. The Supernatant was titrated with 0.05 M HCl.b)The dispersed solution of charcoal (1.0 g) in distilled water (100 cm³, pH 7.56) was measured.

昇温速度で 300 °C まで昇温後、1 時間保持する方法で炭化を行った。炭化生成物の物質収支を Table 1 にまとめる。炭化物の収率は、炭化雰囲気中の酸素濃度の増加に伴い低下した。窒素雰囲気下で得られた炭化物の収率と比較すると空気雰囲気中では約 10%低い値を示した。既に、本間らはセルロース系材料では熱分解の過程で酸素の存在が重量減少速度を早めることを報告している¹⁰⁾。本実験結果での酸素濃度の増加による炭化物収率の減少も炭化雰囲気中の酸素の存在によりセルロースの重量減少速度が早まったためと思われる。

3.2 スギ辺材炭化物の化学構造の変化

酸素-窒素混合雰囲気下で得た炭化物の NaOH 吸着量(全酸性官能基量)と NaHCO₃ 吸着量(強酸性官能基量)および炭化物の懸濁水液の pH 値を Table 2 に示す。炭化時の酸素濃度の増加に伴い全酸性官能基および強酸性

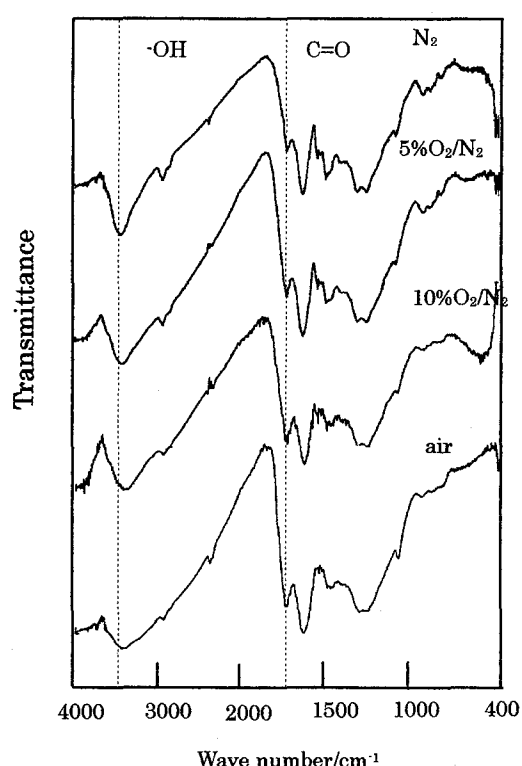


Fig. 1. FT-IR spectra of the charcoals carbonized at 300 °C under oxygen-nitrogen atmosphere.

官能基の量が増加する傾向が見られた。特に空気雰囲気下で得られた炭化物は強酸性官能基の増加が著しく、炭化雰囲気中の酸素の存在により強酸性官能基を多く形成していると考えられる。また、炭化物懸濁水液の pH は炭化時の酸素濃度の増加に伴い酸性に傾く傾向が見られた。これらの結果から、酸素-窒素混合雰囲気中で炭化した炭化物は酸性官能基が増加していると推定できる。

次にスギ辺材炭化物の酸素-窒素混合雰囲気下での炭化による化学構造の変化を FT-IR スペクトルおよび ¹³C-NMR スペクトルにより比較した。Fig. 1 に炭化物の

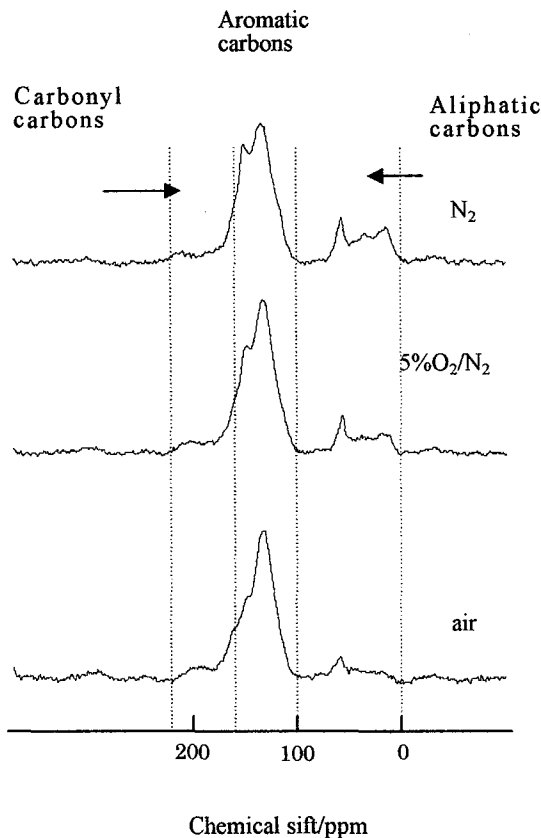


Fig.2. ^{13}C -NMR spectra of the charcoals carbonized at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ under oxygen-nitrogen atmosphere.

FT-IR スペクトルを示す。FT-IR の比較から炭化雰囲気中の酸素濃度の増加に伴い、 1700 cm^{-1} (C=O)の吸収が強くなり、また 3400 cm^{-1} (O-H)付近の吸収は低波数側まで幅広くなる傾向を示した。Fig. 2 に ^{13}C -NMR スペクトルを示す。 ^{13}C -NMR スペクトルの比較から炭化雰囲気中の酸素濃度の増加に伴い $0\sim 100\text{ ppm}$ の脂肪族炭素ピークと $140\sim 150\text{ ppm}$ 付近の領域(Ar-C)のピークが減少し、 $170\sim 240\text{ ppm}$ 付近のカルボニル炭素の領域のピークが増加した。以上のスペクトルの変化から炭化雰囲気中の酸素濃度の増加に伴いカルボキシル基の生成が起こっていると推定できる。

3.3 酸素-窒素混合雰囲気下で炭化した炭化物を吸着剤とした吸着実験

酸素-窒素混合雰囲気下で得られた炭化物のヨウ素吸着量を Table 3 に示す。窒素雰囲気下で得られた炭化物と比較して中性物質のヨウ素の吸着量はほとんど変化せず、活性炭での吸着量のほぼ半分であった。中性物質の吸着量には炭化時の雰囲気はほとんど影響しないことがわかった。

Table 3. Adsorption of iodine and apparent surface area of the charcoals carbonized at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ under oxygen-nitrogen atmosphere

| Sample | Gas Composition | Adsorbed $\text{I}_2/\text{g g}^{-1}$ | Surface area $/\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ |
|------------------|-----------------------------|---------------------------------------|--|
| Sugi charcoal | N_2 | 0.302 | 578 |
| | 5% O_2/N_2 | 0.288 | 546 |
| | 10% O_2/N_2 | 0.281 | 533 |
| | Air | 0.270 | 513 |
| Activated carbon | | 0.495 | 939 |

a) 0.5 g of the charcoal was soaked in 10 cm^3 of 0.2 M I_2 for 120 h. The Supernatant was titrated with 0.1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

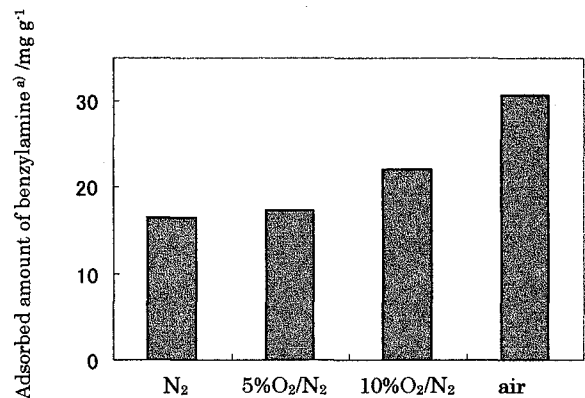


Fig.3. Adsorption of benzylamine on the charcoals carbonized at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ under oxygen-nitrogen atmosphere.

a) 0.05 g of charcoal was soaked in 10 cm^3 of $0.2\text{ mg}/\text{cm}^3$ benzylamine solution(pH10.5) for 12h.

ベンジラミンの吸着実験の結果を Fig. 3 に示す。酸素-窒素混合雰囲気下で得られた炭化物は酸素濃度の増加に伴い、ベンジラミンの吸着量が多くなる傾向が見られた。この結果は酸素-窒素混合雰囲気下で得られた炭化物の酸性官能基の増加を反映しており、酸性官能基を多く持つ炭化物が塩基性物質との化学吸着により多くの塩基性のベンジラミンを吸着していると考えられる。

酸素-窒素混合雰囲気下で得られた炭化物のガスの吸着実験をおこなった。Fig. 4 にメチルアミンおよびベンゼンの吸着実験の結果をまとめる。比較として用いた活性炭と比べると $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ で炭化した炭化物は塩基性のメチルアミンを活性炭より多く吸着し、中性物質のベンゼンの吸着量は少なかった。炭化雰囲気の異なっ

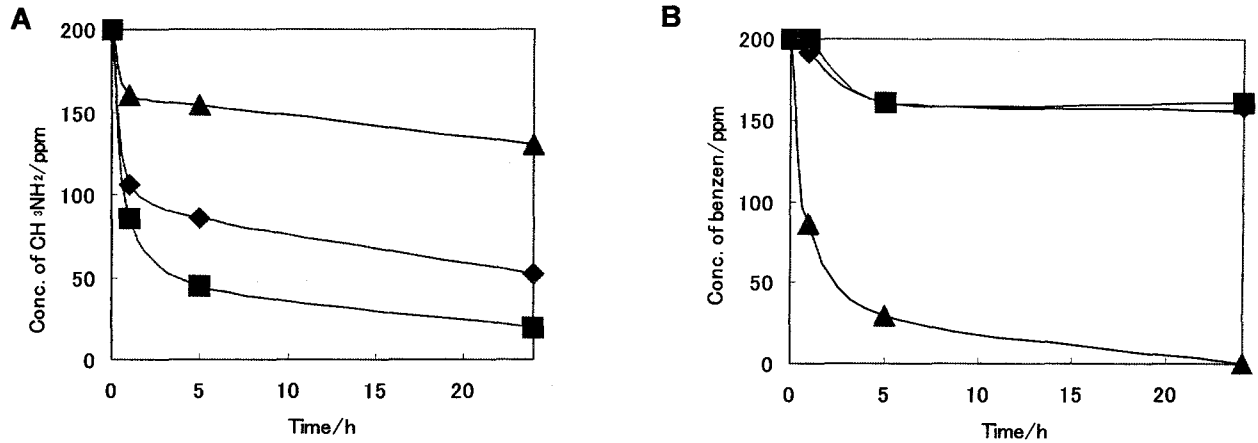


Fig. 4. Time courses of adsorption of CH₃NH₂ (A), and benzene (B) on the charcoals carbonized at 300 °C under N₂(◆), air(■), and activated carbon(▲): charcoal, 0.025 g; initial concentration of CH₃NH₂ and benzene, 200 ppm in N₂(5 dm³); detector, amines or benzene detecting tube.

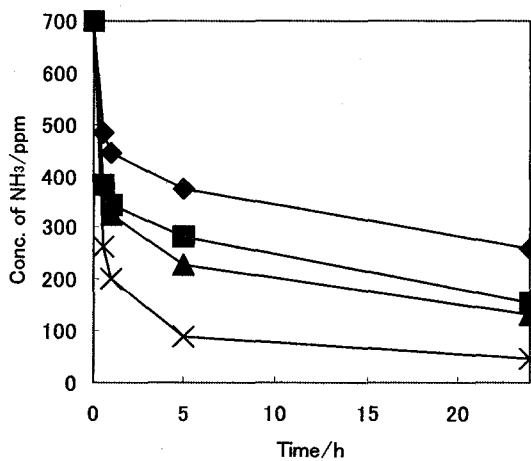


Fig. 5. Time courses of adsorption of NH₃ on the charcoals carbonized at 300 °C under N₂(◆), 5%O₂/N₂(■), 10%O₂/N₂(▲), and air(×): charcoal, 0.1 g; initial concentration of NH₃, 700 ppm in N₂(5 dm³); detector, NH₃ detecting tube.

た炭化物を比べた場合、窒素雰囲気下で得られた炭化物と比較して空気雰囲気下で炭化して得られた炭化物は、塩基性のメチルアミンガスを多く吸着した。一方、中性物質であるベンゼンの吸着実験を行うと、窒素下および空気下で炭化したいずれの炭化物は同じ吸着量となった。

次にアンモニアの気相での吸着実験を行った。Fig. 5にアンモニア吸着実験の結果をまとめる。酸素-窒素混合雰囲気下で得られた炭化物は、炭化雰囲気中の酸素濃度の増加に伴いアンモニアガスを多く吸着した。この結果は液相でのベンジルアミンおよび気相でのメチル

ルアミンの吸着の結果と一致し、酸素-窒素混合雰囲気下で得られた炭化物の酸性官能基の増加を反映して化学吸着により吸着量が増加することがわかった。

4. まとめ

スギ辺材炭化物の表面に酸性官能基を形成する目的で、酸素-窒素混合雰囲気下、300 °Cで炭化を行った。得られた炭化物の収率および化学構造について分析した結果次のことが明らかとなった。

- 1) スギ辺材を酸-窒素混合雰囲気下、300 °Cで炭化して得られた炭化物の収率は、空気雰囲気中で炭化すると約 10%低い値を示す。これは炭化雰囲気中の酸素による影響であると推定している。
- 2) 酸素-窒素混合雰囲気下で得られた炭化物は窒素下で得られた炭化物と比較して、アルカリ (NaOH, NaHCO₃) の吸着量が増加し、pH が酸性に傾く傾向が観測された。これらのことより炭化物表面に酸性官能基が増加したことが推測できた。
- 3) FT-IR および ¹³C-NMR スペクトルから酸素-窒素混合雰囲気下で炭化するとカルボキシル基が形成されることが明らかとなった。
- 4) 酸素-窒素混合雰囲気下で炭化して得られた炭化物は水溶液中のベンジルアミンおよび気相中のメチルアミンおよびアンモニアの吸着量が増加することがわかった。これは炭化物表面の酸性官能基が増加し、

塩基性物質との化学吸着量が増加したためと考えられる。

参考文献

- 1) この報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27報とする。第26報：松井隆尚，松下洋一，菅本和寛，魯保旺，宮崎大学工学部紀要，**32**，(2003)。
- 2) 松井隆尚，松下洋一，菅本和寛，徳田陽之助，日化，**2000**，53-61。
- 3) 松下洋一，菅本和寛，日高健一，松井隆尚，日化，**2002**，385-391。
- 4) 松井隆尚，松下洋一，菅本和寛，日高健一，宮崎大学工学部紀要，**30**，35-40 (2001)。
- 5) 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)。
- 6) 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)。
- 7) 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**，7-12 (1997)。
- 8) 持田勲，“炭素材の化学と工業”，朝倉書店 (1990)。
- 9) 石崎信男，“活性炭読本第2版”，日刊工業新聞社，(1996)。
- 10) 真田雄三，鈴木基之，藤元薫，“新版活性炭 基礎と応用”，pp. 150-167。
- 11) P. Vinke, M. van der Eijk, M. Verbree, A. F. Voskamp, and H. van Bekkum, *Carbon*, **32**, 675-686 (1994)。
- 12) R. J. J. Jansen and H. van Bekkum, *Carbon*, **32**, 1507-1516 (1994)。
- 13) A. Valente, A. M. Botelho do Rego, M. J. Reis, I. F. Silva, A. M. Ramos, J. Vital, *Applied, Catalysis A: General*, **207**, 221-228 (2001)。
- 14) I. F. Silva, J. Vital, A. M. Ramos, H. Valente, A. M. Botelho do Rego and M. J. Reis, *Carbon*, **36**, 1159-1165 (1998)。
- 15) 安部郁夫，木材工業，**51**，294-299 (1996)。
- 16) 本間千晶，佐野弥恵栄子，窪田実，梅原勝男，駒沢克巳，木材学会誌，**46**，348-354 (2000)。
- 17) 岸本定吉，橘田鉦洋，木材学会誌，**15**，208-213 (1969)。
- 18) Y. Adachi, *J. Jpn. Inst. Energy*, **79**, 222-230 (2000)。