

特集『木材を溶かす技術と利用』

木材の液化

— 木質材料の樹脂原料への変換 —

本間 千晶

キーワード: 液化, バイオマス, 生分解性プラスチック, 木材

はじめに

バイオオイルの項でも述べましたように、工場廃材、未利用木質資源を液化し、液状物質として新たな用途を開発することができれば、廃棄物の高付加価値化、リサイクル利用などが可能となり、化石資源の使用抑制、地球温暖化防止、環境に調和した資源活用に貢献できるものと思われます。バイオオイル製造技術は液体燃料としての用途を目指して開発されたもので、350～500℃程度の高温での反応が試みられています。

一方樹脂原料等の製造を目指し、より反応性の高い生成物を得ることを目的とした木材の液化技術があります。この技術は、まず白石らにより250℃付近の温度域・高圧下での処理方法が見いだされました。その後技術の進展により、触媒や溶媒を効果的に用いることで、100～150℃程度の温度域・常圧下という比較的穏和な条件での処理が可能となりました。原料が木質材料であることから、生分解性樹脂材料としての検討も行われています。また、木材を熱処理することによって反応性を高めた後、簡便な処理により液化物を得る技術も報告されています。ここでは木質材料の樹脂原料への変換のための液化技術、また木材液化物からつくられる新素材について紹介したいと思います。

木材液化物からつくる新素材

まず木材の液化物からどのような材料をつくることができるのでしょうか。今まで報告されているものとして、梱包材料、ノボラック型フェノール樹脂様成型物、炭素繊維、接着剤、塗料といったものがあげられます。

近年梱包材料として広く用いられてきた発泡スチロールが環境の面から問題視されています。それは分解しづらく廃棄が困難なためです。欧米ではほとんど見かけなくなっており、代わりにパルプモールドや他のクッション材料が使われ始めています。そこで、液化木材を発泡スチロールの代替材料にしようという試み

があります。液化木材はポリウレタンフォームとすることで発泡スチロールとほぼ同等の梱包用緩衝材になると報告されています。生分解性についても、土中埋設試験、屋外暴露試験等により微生物分解、光分解することが報告されています。

またノボラック型フェノール樹脂様成型物についても土中埋設試験の結果から、生分解性が報告されています。成型物としての性能についても市販のノボラック型フェノール樹脂と遜色ないということです。さらに液化木材が熱可塑性を示すことを利用した、ホットメルト接着剤の開発も試みられ、市販品に匹敵する性能を持つことが報告されています。木質ボード用接着剤として利用する試みも報告されています。

コスト等解決すべき点もあるもののいくつかのプラスチック製品は、木質材料由来の生分解性プラスチック製品と置き換え可能と考えられます。

木材の液化方法

液化原料として、木粉、液化触媒、液化溶媒が必要です。一般に硫酸等が触媒として用いられ、常圧下150℃付近で液化が行われます。触媒を用いずに、250℃付近・高圧下で液化する方法もあります。

また目的とする材料に応じて液化方法が異なる場合があります。一例として梱包用緩衝材の製造を目的とするときに、液化溶媒として脂肪族ポリオールが用いられ、樹脂成型物を目的とする場合に、フェノールが用いられています。レブリン酸などの有用成分分離を目的とし、液化溶媒として環状炭酸類を用いる液化法も報告されています。

これらの方法で液化した木材は、黒褐色で粘りやペースト状の物質となります。硫酸を触媒として用いた場合、pHが1以下と強い酸性を示します。

木材熱処理物からの変換

一方あらかじめ熱処理を加えた木質材料が、常温・常圧下、アミン蒸気存在下で液化することが最近わかりました。木質資源の高付加価値化を考える上で興味深い技術と言えます。この技術のポイントは、熱処理生成物の化学構造にあります。ここでは液化原料をつくるための熱処理条件を中心に紹介します。

木炭が溶ける？

熱処理した原料（写真1）は黒色で、見た目には日常燃料として用いる木炭と同じように見えます。しかし残念ながら普通の木炭が溶けるわけではありません。木炭は一見同じように見えても、処理温度や、雰囲気等製造条件が異なると、全く違う性質になっているのです。つまり、液化原料とするためにはどのような性質であるべきか、またそのような性質を付与するためにどのような条件で熱処理すればよいか、ということが重要になります。適切な条件で木質材料を熱処理すると、その炭化物はガラス容器中で40℃、アミン蒸気存在下での液化によって写真2のように黒褐色で粘性の高いペースト状になります。

これまでの研究で、液化原料としては、木質材料を酸素を含む条件下250～300℃で熱処理したものが適していることがわかっています。

熱処理で木材がどう変わるのか

木材を酸素を含む条件下250～300℃で熱処理するとどのような性質に変わるのか、これを明らかにするために、トドマツを原料として用い、250～400℃で得られた熱処理物の元素組成を調べました。また同時

に熱処理時の雰囲気の違いが熱処理物の性質に及ぼす影響を調べるため、酸素を含む条件(a)と、窒素置換を行い酸素をできるだけ含まない条件(b)を比較しました。

元素分析では、熱処理物に含まれる炭素(C)、水素(H)、酸素(O)等の量と比率がわかります。さらにO/C比、H/C比を解析することで、熱処理に伴う化学的性質の変化等に関する情報が得られます。試験の結果、(a)の条件下での熱処理では、処理温度の上昇に伴い炭素含有量が徐々に増え、酸素、水素含有量が徐々に減少する傾向がみられるものの、見かけ上各元素含有量の急激な変化はみられませんでした。一方、(b)の条件の場合は300℃付近で炭素含有量が急激に増加し、酸素含有量が急激に減少しました。O/C比、H/C比等の結果、(a)の条件下の熱処理は、(b)の条件下と比較して、250～300℃で含酸素官能基の生成が顕著であったことが示唆されました。

さらに化学的性質を調べるため、アルカリ吸着試験、IR分析を行いました。アルカリ吸着試験では熱処理物に含まれる酸性官能基の量、性質に関する情報が得られます。結果を図1に示します。各雰囲気でも全酸性基量、強酸性基量とも250～300℃で増加し、300℃付近で最大となり、その後脱離等によって減少することがわかりました。しかし熱処理時の雰囲気によってその内容は異なります。(b)の条件下での熱処理物では強酸性基がほとんど含まれないのに対し、(a)の条件下ではその比率が高いこと、また全酸性基量は(b)の条件下の熱処理物と比べ大きく上回ることがわかりました。

IRスペクトルでは、官能基の種類に関するより詳細な情報が得られます。各処理条件で得られた熱処理物のIRスペクトル、およびこれらの炭化物のアルカリ処

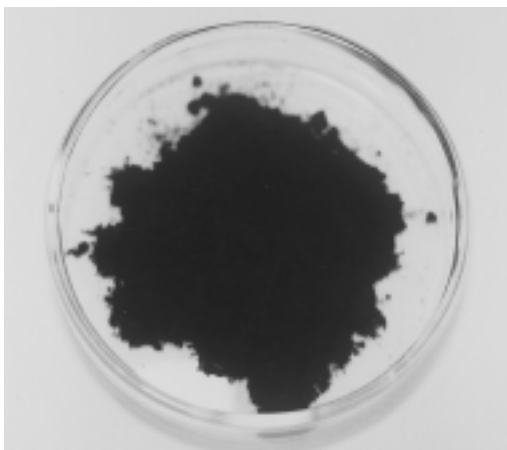


写真1 シナノキ材炭化物

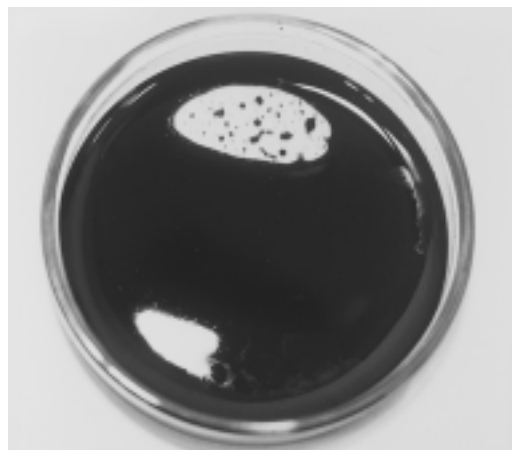


写真2 シナノキ材液化物

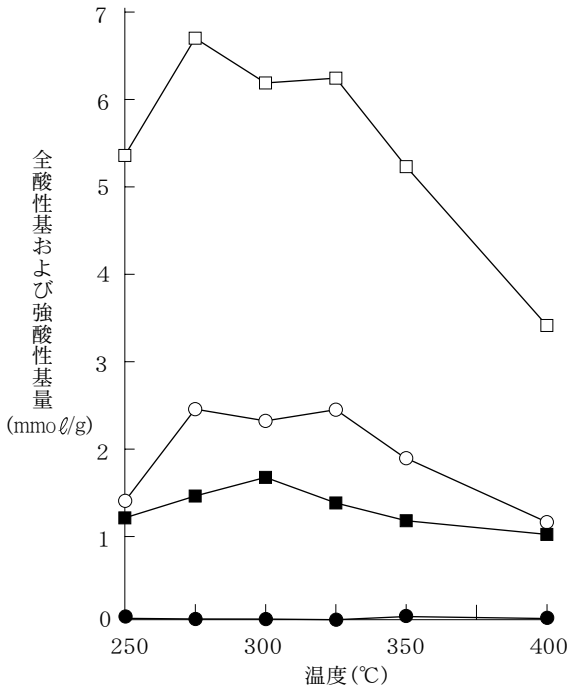


図1 トドマツ材熱処理物の熱処理条件と全酸性基量、強酸性基量との関係

凡例：□：全酸性基（熱処理時の雰囲気酸素を含む）
 ■：全酸性基（熱処理時の雰囲気酸素を含まない）
 ○：強酸性基（熱処理時の雰囲気酸素を含む）
 ●：強酸性基（熱処理時の雰囲気酸素を含まない）

理によるスペクトル変化を解析した結果、(a)の条件下で得られた熱処理物には、(b)の条件下と比べ、ラクトンおよびカルボキシル基等反応性の高い官能基の存在が示唆されました。

これらの試験結果から、250～300℃の温度域で熱処理した木材には、ラクトン、カルボニル基、カルボキシル基など反応性の高い官能基が多く含まれること、またこのような材料を得るためには温度だけでなく雰囲気制御も必要ことがわかりました。

なぜ液化するのでしょうか？

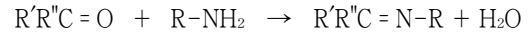
こうして得られた熱処理物（写真1）をアミン蒸気で処理すると写真2のようなペースト状になり、水で薄めてろ過した場合、ほとんど残さが残らないことも確認されました。それではアミン蒸気による液化によってどのような変化が生じたのでしょうか。

熱処理物に含まれるカルボニル基、カルボキシル基は反応性の高い官能基で、様々な反応例が報告されています。特にアミン類とは容易に反応し、アミン塩やシッフベースを形成することが知られています。

(アミン塩の形成)



(シッフベースの形成)



熱処理物のアミン処理前後の化学的性質を調べたところ、アミン塩やシッフベースの形成など、いくつかの化学変化を示唆する結果が得られました。したがって、熱処理物がアミン蒸気と接触することによって様々な化学反応が同時進行した結果、液化が生じたものと考えられます。液化機構の詳細については現在検討中です。

このような性質もあります

液化原料として用いる熱処理物は、これまでの説明のように非常に反応性が高いことが示されました。ということは、何かほかの用途にも使うことができそうです。そこで、液化挙動以外の性質を調べたところ、アンモニア吸着能、イオン交換能に関して非常に高い能力を持っていることがわかりました。したがって図2に示すように、熱処理物そのものをイオン交換材料、ガス吸着剤等として使い、さらにアミン蒸気処理により液化して使うということが可能となります。

おわりに

木材の液化技術、さらにその応用によって既存プラスチック製品と遜色ない性能を持つ、木質材料由来の生分解性プラスチック製品の製造が可能になりました。木材液化装置の開発や、液化木材を原料とした機能性樹脂の開発に取り組む民間企業も現れていることから、今後の技術開発の進展が期待されます。

酸素を含む条件下300℃付近の温度域での熱処理により、反応性の高い生成物を得られること、また簡便な処理でこれを液化できることがわかりました。300℃付近の温度域での熱処理では、他の炭化炉や、ごみ焼却炉の廃熱を利用できる可能性があります。その場合、エネルギー節約等の利点があります。一度熱処理物を經由するので、液化物を得るためには操作が煩雑になってしまいますが、穏和な処理条件、簡便な装置で反応を進められることが利点といえます。液化物の用途としては、樹脂原料等が考えられますが、今後液化機構を含めさらに検討したいと思います。

木材の液化

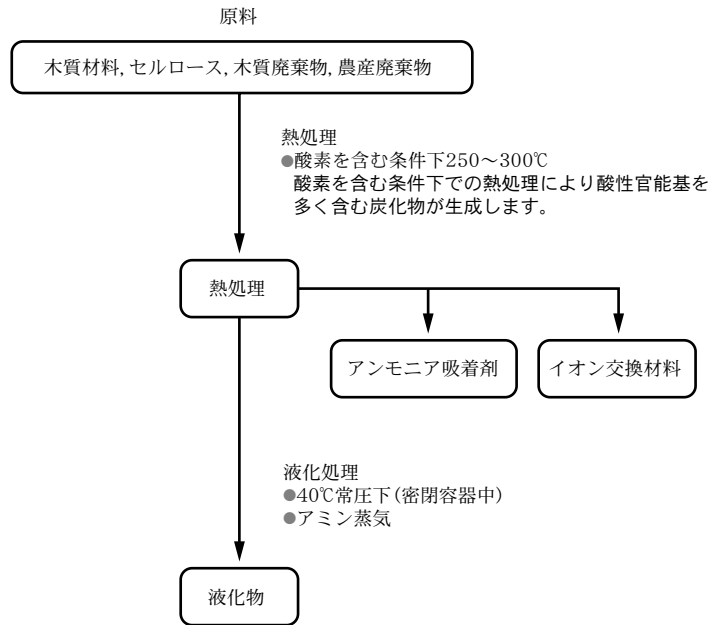


図2 木質材料の液化処理方法

参考資料

- 1) 白石信夫, 辻本直彦, 夫世進: 特開昭61-261358 (1986).
- 2) 夫世進, 白石信夫: 木材学会誌, 139巻, 446-452 (1993).
- 3) “木質新素材ハンドブック”, 木質新素材ハンドブック編集委員会編, 1996年.
- 4) “木質新素材技術研究成果報告書”, 木質新素材技術研究組合編, 1996年.
- 5) “機能性木質新素材技術研究成果報告書”, 機能性木質新素材技術研究組合編, 2000年.
- 6) 山田竜彦, 荒谷雅子, 小野拓邦: 第50回日本木材学会大会研究発表要旨集, 316(2000).
- 7) 本間千晶ほか3名: 第48回日本木材学会大会研究発表要旨集, 520(1998).
- 8) 本間千晶ほか4名: 第50回日本木材学会大会研究発表要旨集, 522(2000).
- 9) 本間千晶ほか4名: 特許第2987769号
- 10) 本間千晶ほか4名: 木材学会誌, 46巻, 348-354 (2000).
- 11) 本間千晶ほか4名: 第11回日本MRS学術シンポジウム要旨集, 33(1999).

(林産試験場 化学加工科)