

窒素および空気雰囲気下で製造した トドマツ材炭化物の 化学構造とアンモニア吸着能

本間 千晶 佐野弥栄子*1
窪田 実*2 梅原 勝雄*1 駒澤 克己*3

Chemical Structure and Ammonia Adsorption Ability of Todomatsu (*Abies sachalinensis* Masters) Wood Carbonized in Nitrogen and Air Atmospheres

Sensho HONMA Yaeko SANO
Minoru KUBOTA Katsuo UMEHARA Katsumi KOMAZAWA

Cellulose and fibers of todomatsu wood were carbonized at 250-400 °C for 2 hours in either an air or a nitrogen atmosphere. The relationships between the carbonization condition of the charcoal and its adsorption behavior and chemical structure were investigated. The results obtained were as follows:

(1) Charcoal of todomatsu wood and cellulose made in air adsorbed noticeably higher amounts of gaseous ammonia and alkali (aqueous) than charcoal made in nitrogen. The optimum temperature of carbonization for todomatsu wood and cellulose was around 300 °C in air, when judged from the ability to adsorb alkali and ammonia.

(2) The infrared spectrum of todomatsu wood and cellulose charcoal suggested that noticeably higher amounts of carboxylic and lacton groups were formed in charcoal made in air.

(3) Charcoal made from todomatsu wood and cellulose in air had higher H and O contents and lower C content. It can be assumed that dehydration, dehydrogenation and carboxylation occurred below 300 °C in air.

(4) Charcoal from cellulose showed behavior similar to charcoal from todomatsu wood.

These results lead to the conclusion that carbonization of wood in air is effective for formation of acidic groups and for preparation of an ammonia adsorbent, and that the reaction is mainly based on pyrolysis of cellulose.

Key words : charcoal, air atmosphere, acidic functional groups, ammonia, adsorbent
木質炭化物, 空気雰囲気, 酸性官能基, アンモニア, 吸着材

トドマツ材およびセルロースを250～400 °C, 空気雰囲気下および窒素雰囲気下で炭化し, 炭化物を得た。炭化条件と得られた炭化物の吸着挙動, 化学構造との関係について検討した結果, 以下の内容が明らかになった。

(1) 空気雰囲気下での炭化は窒素雰囲気下と比べアンモニアおよびアルカリ吸着に効果的であり,

300 付近に最大値が得られた。

(2)FT-IRスペクトルにより、雰囲気に基づく官能基の相違を比較した。その結果、空気雰囲気下で得られた炭化物により多くのカルボキシル基、ラク톤の存在が示唆された。

(3)元素分析の結果、空気雰囲気下での炭化物は水素、酸素含有量がより多く、炭素含有量が少なかった。これは300 以下の温度域において、脱水と同時に脱水素、カルボキシル基生成等が進行したためと推察された。

(4)上記の挙動はトドマツ材、セルロースともほぼ同様であった。

1. 緒 言

木質炭化物には製造条件の制御により多種多様な性質を付与することが可能であることから 燃料、土壤改良、電磁波遮蔽¹⁾、環境浄化等多くの用途が提案され、性能評価が行われている¹⁾。木質炭化物を吸着剤として用いる場合、主に比表面積、化学構造といった表面物性がその性能を左右する。比表面積の改善には賦活が効果的であり、化学構造の改質には温度、雰囲気、時間といった炭化条件が重要とされる。一般には比表面積値が吸着性能の一つの指標となるため賦活工程が必要であるが、用途を限れば焼成工程のみでも十分な場合もある。その場合には賦活装置や賦活に伴う収率低下等の高コスト化の要因が改善される。

これまでに400 以下の比較的低温域で炭化した木質材料には、その表面に多くの酸性官能基が存在し²⁾、アンモニア等塩基性物質³⁾、重金属類⁴⁾に対する吸着性能の向上に關与することが知られている。一方、気相や液相での酸化による活性炭表面への酸性官能基の付与と、その溶媒蒸気等の吸着特性への影響が報告されている⁵⁻⁷⁾。また岡らは泥炭フミン酸に気相および液相による酸化処理を行い、生成した酸性基の性状およびアンモニアとの反応性を報告している⁸⁾。これを応用し、炭化過程で何らかの酸化処理を施すことにより酸性官能基を増やし、塩基性物質に対する吸着性能を増すことが期待できる。ここでは400 以下の温度域で、雰囲気中の酸素の有無により生じた、木質炭化物化学構造の相違と、このことが及ぼすアンモニア吸着性能への影響について検討した。木質材料の炭化時における雰囲気の影響を検討した例として、安部ら⁹⁾のヒノキおよびナラ材炭化物の吸着特性に関する報告があり、ここでは窒素および空気雰囲気下において400~1,000 の温度範囲で得られた炭化物の性質について検討してい

る。そのほかに窒素および空気雰囲気下での熱分解挙動に関する報告があるものの、化学構造について言及した例は少ない。特に300 付近での炭化条件と炭化物吸着性能との関係について報告した例は見あたらない。そこで、木質炭化物の吸着剤としての利用を目的とし、トドマツ材炭化物の化学構造および吸着性能と製造条件の関係について検討した。その結果、酸素存在下での炭化による酸性官能基生成やアンモニア等塩基性物質吸着性能への影響についていくつかの知見が得られたので報告する。

本報告は、第29回日本木材学会北海道支部研究発表会(1997年10月、旭川市)での口頭発表、および木材学会誌(第46巻4号)に掲載された論文の要旨である。

2. 実 験

2.1 試料

炭化試料としてトドマツファイバーおよび粉末状セルロースを用いた。トドマツファイバーはトドマツ材チップをPDDR(日立造船(株)製)により0.84MPa、6minの条件で蒸煮解繊し、調製したものを用いた。セルロースは市販品(Whatman社製CF-11)をそのまま用いた。

2.2 炭化条件および方法

風乾試料約5gを磁性るつぼに入れふたをした後、電気炉(東海電機(株)製気密式函型電気炉)を用いて炭化物を調製した。昇温速度は0.3 /minとし、100 で1時間、250~400 で2時間保持した後自然放冷した。炭化時の雰囲気、特に酸素の存在が生成物の物性に及ぼす影響を調べるため、それぞれ窒素置換の有無について検討した。得られたトドマツ材炭化物を振動ボールミルで粉碎後、100mesh以下の画分を各種試験に供試した。対照として、市販のクロマトグラフ用活性炭(和光純薬工業(株)製、

031-02135) およびアンモニア用活性炭を用いた。

2.3 元素分析

CHN コーダー(株)柳本製作所製, MT-3) を用いて, 炭化物の元素組成を分析した。分析時の試験体重量は約 2mg とした。

2.4 赤外吸収(IR) スペクトル

フーリエ変換 IR 測定装置(日本分光(株)製, FT/IR-8900) を用いて KBr 錠剤法により測定した。分析時の試験体重量は約 1mg とした。

2.5 アルカリ吸着試験

Boehmの方法¹⁰⁾を参考に 炭化物試料のアルカリ吸着量より酸性官能基量を求めた。供試試料約 0.2 g をそれぞれ 0.1N 水酸化ナトリウム(NaOH) および炭酸水素ナトリウム(NaHCO₃) 水溶液 20ml 中に懸濁し, 25℃, 196時間静置した後, ろ別した。洗液が中性になるまで試料を水洗した後, ろ液を 0.1N HCl 水溶液で中和滴定した。得られた NaOH と NaHCO₃ の吸着量を, それぞれ全酸性基量と強酸性基量として評価した。さらにアルカリ吸着試験後の炭化物 IR スペクトルを測定し, 炭化物の化学構造変化を確認した。

2.6 アンモニアガス吸着試験

OMNISORP 100(コルター(株)製)を用いて 40℃における吸着等温線を求め, 炭化物のアンモニアガスに対する吸着特性を評価した。さらにアンモニア吸着試験後の炭化物を供試して IR スペクトルを測定し, 炭化物の化学構造変化を確認した。

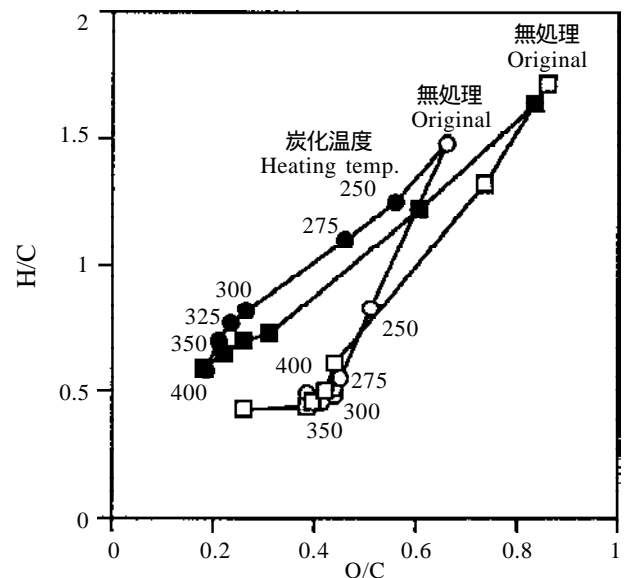
3. 結果と考察

3.1 トドマツ材およびセルロース炭化物の収率, 化学組成

炭化時における窒素置換の有無が 炭化物の物性および化学組成に及ぼす影響を, 収率と元素分析により比較した。まずトドマツファイバーの収率は窒素雰囲気下では, 処理温度 200~300℃の範囲で急激に低下し, 300~400℃の範囲では急激な収率低下は見られない。一方, 空気雰囲気下では収率低下が大きく, 200~400℃の範囲でほぼ直線的に収率が低下する傾向が示された。セルロース炭化物も同様の傾向を示した。この傾向は, 既往の研究における窒素気流中と空気中で得られた熱重量曲線の各パターン

とよく類似している^{11,12)}。その原因は, 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ためとされている^{13,14)}。したがって今回用いた炭化装置中の雰囲気の違いと収率との関係は 空気中の酸素の影響によるものと推察された。

元素分析の結果 空気雰囲気下での炭化物では 見かけ上各元素含有量の急激な変化は見られず, 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見られた。一方 窒素雰囲気下での炭化物は 300℃付近で炭素 酸素含有量の急激な変化が見られた。また空気雰囲気下での炭化物と比較し, 炭素含有量が多く, 酸素含有量が少ない傾向が示された。これを van Krevelen 図¹⁵⁾(第1図)で比較した場合, 炭化時の雰囲気の違いが生成物の化学組成に及ぼす影響がより明確となる。窒素雰囲気下では既往の報告¹⁵⁻¹⁷⁾と同様に 275℃までは脱水反応, 275~400℃では脱水, 脱カルボキシル, 脱カルボニルの反応が共に行われていることが示唆される。一方空気雰囲気下の炭化では, 200~

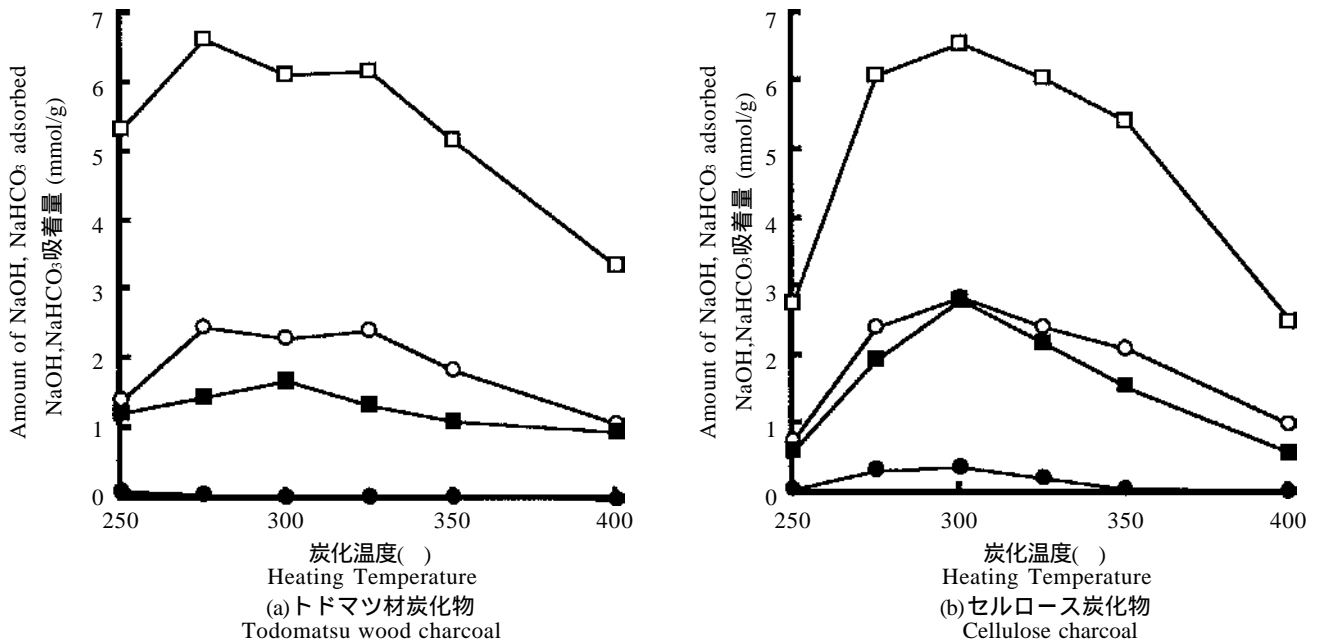


第1図 トドマツ材およびセルロース炭化物の Van Krevelen 図

凡例:
 ●: トドマツ材炭化物(窒素中),
 ○: トドマツ材炭化物(空気中),
 ■: セルロース炭化物(窒素中),
 □: セルロース炭化物(空気中)

Fig. 1. Van Krevelen diagram of todomatsu wood charcoal and cellulose charcoal.

Legend:
 ●: Todomatsu wood charcoal(in nitrogen);
 ○: Todomatsu wood charcoal(in air);
 ■: Cellulose charcoal (in nitrogen);
 □: Cellulose charcoal (in air)



第2図 トドマツ材及びセルロース炭化物の、炭化温度とNaOH, NaHCO₃吸着量との関係

凡例： □ : NaOH (空气中), ○ : NaHCO₃ (空气中), ■ : NaOH (窒素中), ● : NaHCO₃ (窒素中)

Fig. 2. Relationship between heating temperature and amount of NaOH and NaHCO₃ adsorption of todomatsu wood charcoal and cellulose charcoal.

Legend : □ : NaOH (in air); ○ : NaHCO₃ (in air); ■ : NaOH (in nitrogen); ● : NaHCO₃ (in nitrogen)

300 °CにおいてO/C比の低下が緩やかなのに比べH/Cの低下が急激であることから脱水とともに脱メタン,脱水素の進行が示唆され,また300~400 °CではO/C比が低下する一方H/C比は変わらず,脱カルボキシルが示唆される。これは200~300 °Cで,カルボキシル基等含酸素官能基の生成が顕著であったためO/C比の低下が緩やかとなり,300~400 °Cではこれらの急激な脱離のためO/C比のみが低下したものと思われる。セルロース炭化物も空気雰囲気下の炭化では,200~300 °CにおいてO/C比の低下が緩やかなのに比べH/Cの低下が急激である等トドマツ材炭化物と同様の特徴を示した。

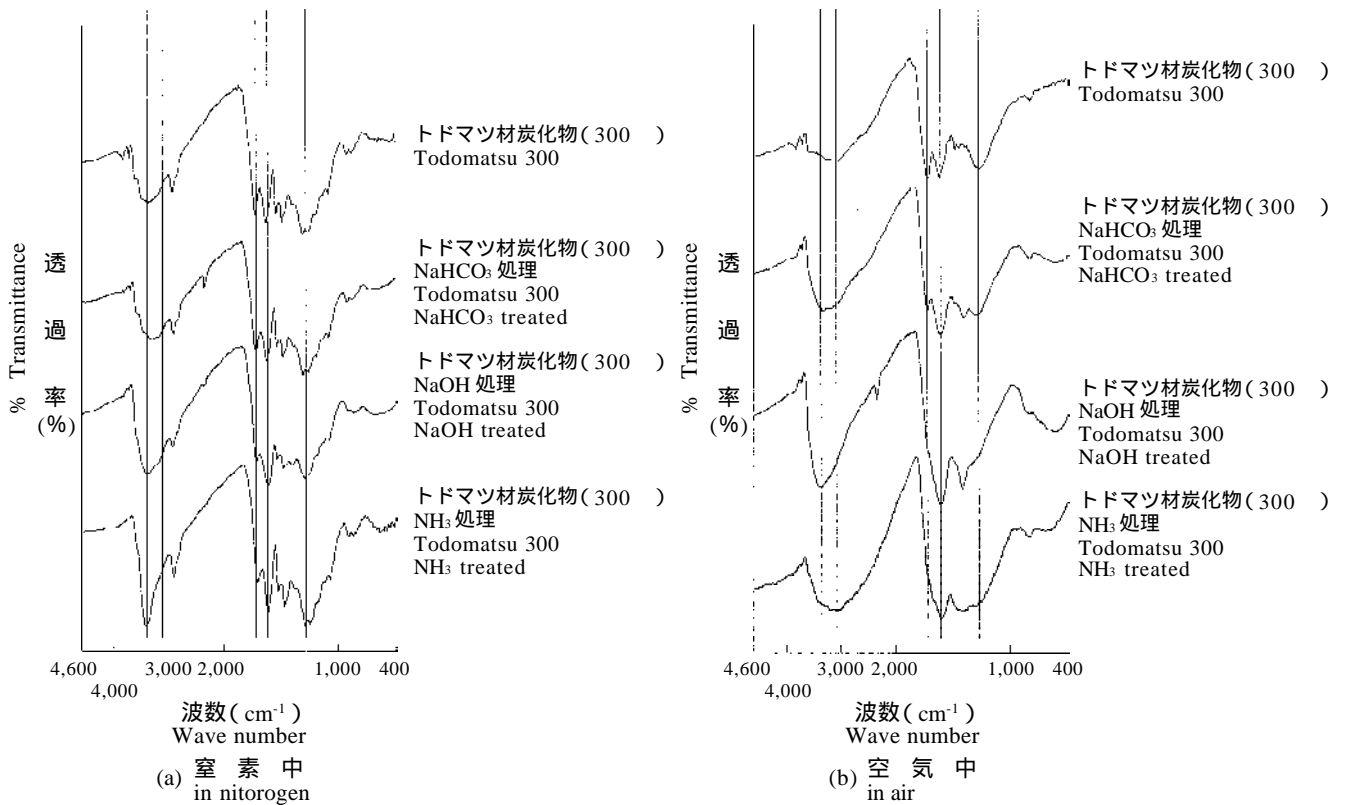
3.2 トドマツ材およびセルロース炭化物の化学構造変化

炭化時における窒素置換の有無が炭化物の化学構造に及ぼす影響をアルカリ吸着試験,IR分析により比較した。

トドマツ材およびセルロース炭化物のアルカリ吸着試験結果を第2図に示す。トドマツ材炭化物の場合,窒素雰囲気下で得られた試料ではNaHCO₃吸着量に明確な最大値は見られないものの,NaOH吸着

量は300 °Cに最大値を示し,空気雰囲気下で得られた試料のNaOH吸着量とNaHCO₃吸着量は300 °C付近に最大を示すような凸型の曲線を描いている。セルロース炭化物では,炭化温度に対するNaOH吸着量とNaHCO₃吸着量は,各雰囲気とも300 °Cにピークを示している。すなわち各雰囲気下で全酸性基量,強酸性基量とも300 °C付近で最大となり,炭化温度の上昇に伴い低下した。しかし炭化時の雰囲気によってその内容は異なり,窒素雰囲気下での炭化物では強酸性基がほとんど含まれないのに対し,空気雰囲気下での炭化物ではその比率が高く,また全酸性基量は窒素雰囲気下の炭化物と比べ大きく上回った。これは元素分析結果の雰囲気の相違に基づく含酸素官能基生成,脱離の傾向と一致する。そして炭化時における酸素の存在が収率,化学組成だけでなく化学構造,特に強酸性基の生成に影響を及ぼしたものといえる。

次にトドマツ材炭化物(300 °C)の雰囲気による化学構造の相違をIRスペクトルにより比較した(第3図)。 (a)は窒素雰囲気下, (b)は空気雰囲気下での炭化物のスペクトルであり,各最上段は無処理^{2,3},



第3図 トドマツ材炭化物のIRスペクトル

Fig. 3. FT-IR spectra of todomatsu wood charcoal.

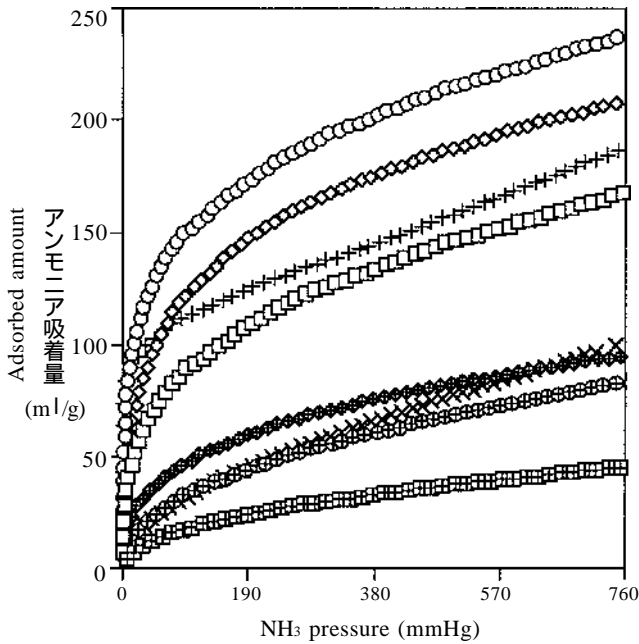
4 段目は各雰囲気下で得られた炭化物をそれぞれ 0.1N NaHCO₃, 0.1N NaOH, アンモニアガスで処理した後のスペクトルである。各雰囲気下での炭化物より得られたスペクトルから 1,700cm⁻¹, 1,600cm⁻¹ 付近にそれぞれ C=O 結合、芳香環由来と思われる吸収の生成等が観察されるが、次の点が異なっていた。まず空気雰囲気下での炭化物より得られたスペクトルにはカルボキシル基の存在を示唆する 3,100cm⁻¹ 付近の幅広い吸収が見られる (第3図(b)最上段)。一方、窒素雰囲気下での炭化物では 3,100cm⁻¹ 付近の吸収は比較的弱い (第3図(a)最上段)。さらに NaHCO₃ 吸着後のスペクトルを比較すると空気雰囲気下での炭化物では C=O 結合由来と思われる吸収の大部分が消失しているのに対し、窒素雰囲気下での炭化物ではこれが残っている (第3図(a)(b)2 段目)。これは 1,700cm⁻¹ に見られる吸収が空気雰囲気下でのものは主にラクトン環およびカルボキシル基に由来し、窒素雰囲気下でのものは主にカルボニル基に由来するためと思われる。NaOH 吸着後の、弱酸性基を含めたスペクトル変化ではさらに相違が明確と

なる (第3図(a)(b)3 段目)。空気雰囲気下の炭化物では 1,700cm⁻¹ 付近の吸収の消失と同時に 1,600 および 1,400cm⁻¹ 付近の吸収が増大し、Na 塩形成の特徴が示されたのに対し、窒素中での炭化物では若干の変化が観察できたのみであった。

セルロース炭化物の IR 分析結果も同様で、特に空気雰囲気下 300 °C での炭化物のスペクトルはトドマツ材炭化物とほぼ同じ特徴を示した。トドマツ材炭化物におけるこれらの変化は 300 °C 前後で生じているが、この温度域ではセルロースの熱分解によりカルボニル基およびカルボキシル基が生成することが報告されている^{17,18)}。これらの結果は、空気雰囲気下での炭化処理が酸性官能基生成に効果的に作用したことを示す。

3.3 アンモニア吸着特性に対する炭化条件の影響

第4図にトドマツ材炭化物のアンモニア吸着等温線を示す。窒素雰囲気下では 250 ~ 400 °C の温度範囲で炭化温度が高いものほど、アンモニア吸着性能が向上する傾向を示した。これらの結果から、アンモニア吸着性能と酸性官能基量は完全に一致はして



第4図 各種炭化物のアンモニア吸着等温線

凡例： : 250 空气中, : 300 空气中,
 : 400 空气中, □ : 250 窒素中,
 ⊙ : 300 窒素中, ⊕ : 400 窒素中,
 + : アンモニア用活性炭, × : 活性炭

Fig. 4. Adsorption isotherms of ammonia on todomatsu wood charcoal.

Legend : : 250 in air; : 300 in air;
 : 400 in air; □ : 250 in nitrogen;
 ⊙ : 300 in nitrogen;
 ⊕ : 400 in nitrogen;
 + : activated carbon for NH₃;
 × : activated carbon

いないものの、高い相関が見られたといえる。完全には一致しなかった原因は酸性官能基の種類によるアンモニアとの親和性の相違であろうと推察される。空気雰囲気下での炭化物のアンモニア吸着性能は300 が最も優れ、300 付近にピークがあることが伺える。300 付近で得られた炭化物のアンモニア吸着性能は、対照として用いた2種の活性炭を上回るものであった。また250 ~ 400 の範囲ではすべての温度域で空気雰囲気下での炭化物のアンモニア吸着性能が、窒素雰囲気下での炭化物を大きく上回った。

アンモニア吸着後のトドマツ材炭化物(第3図)およびセルロース炭化物の化学構造の変化をIRスペクトルより検討した。その結果、双方とも空気雰囲気下での炭化物では1,700cm⁻¹付近の吸収の消失および1,600cm⁻¹および1,400cm⁻¹付近の吸収の増大といったアンモニウム塩生成を示唆する変化が観察された。一方、窒素雰囲気下での炭化物では明確な変

化が見られなかった。これは、空気雰囲気下での炭化により生じた炭化物中の酸性官能基がアンモニアと反応し、吸着に寄与したことを示す。このようにアンモニアに対するトドマツ材炭化物の吸着性能は、炭化温度と加熱時の雰囲気強く影響されることが示された。これらの結果から、空気雰囲気下での炭化が酸性官能基の導入に効果的であり、アンモニアの吸着性能の向上に寄与したものと考えられる。

4. ま と め

トドマツ材炭化物の吸着性能と炭化条件の関係について検討した。その結果、空気雰囲気下での炭化処理がカルボキシル基等酸性官能基の生成に効果的であり、アンモニア等塩基性物質の吸着性能の向上に寄与するものと考えられること、炭化温度は300 前後が最も効果的であること、トドマツ材の空気雰囲気下での炭化による酸性官能基生成にセルロースの化学構造変化が反映することが判明した。得られた炭化物はほぼ無臭であり、脱臭剤等としての用途が期待される。木質材料の空気雰囲気下での熱分解反応、また得られた炭化物の化学構造について、今後さらに詳細に検討する。

文 献

- 1) 石原茂久：木材学会誌，42，717 - 723 (1996).
- 2) 岸本定吉，橘田紘洋：木材学会誌，15，208-213 (1969).
- 3) 人見充則 ほか5名：炭素，No.160 247-254 (1993).
- 4) 桑垣 整，田村勝美：木炭と木酢液の新用途開発研究成果集，27-44 (1990).
- 5) 高 尚愚 ほか3名：炭素，No. 120 2-10(1985).
- 6) 久代一二，小田廣和，横川親雄：炭素，No. 148，151-155 (1991).
- 7) K. Kaneko et. all. : J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88，1305 - 1309 (1992).
- 8) 岡 宏，井上貞信，佐々木満雄：燃料協会誌，59，241 - 249 (1980).
- 9) 安部郁夫 ほか4名：炭素，No.185 277-284 (1998).
- 10) H. P. Boehm : Adv. in Catalysis, 16, 179-274 (1966).

- 11) 布村昭夫 ほか3名：林産試験場研究報告，**54**，
1-18 (1969).
- 12) 熊谷八百三，大内丈夫，小野昌孝：木材学会誌，
19，265 - 270 (1973).
- 13) W. D. Major：Tappi，**41**，530-537 (1958).
- 14) A. E. Lipska, W. J. Parker：J. Appl. Polymer Sci.，**10**，
1439-1453 (1966).
- 15) W. Hofman, T. Ostrowski, T. Urbanski：Chemistry
and Industry, 95-97 (1960).
- 16) M. M. Tang, R. Bacon：Carbon，**2**，211-220 (1964).
- 17) 栗山 旭：林業試験場研究報告，No. 304, (1979).
- 18) 大谷杉郎：工業化学雑誌，**62**，871 - 874 (1959).

- 利用部 化学加工科 -

- * 1 利用部 物性利用科 -

- * 2 元 特別研究員 -

- * 3 性能部 防火性能科 -