

# 木材化学工業とその最近の動向

種田 健造

紙パルプ関係の工業を除き、木材化学工業に関連する大企業は現存しない。先年花形とさわがれた「木から砂糖」の木材糖化工業も今は沈黙を守っている。

しからは木材化学に関連する工業としては、どのようなものが現存し、また近い将来有望視されているのであろうか。

本稿は、これに回答を与えるためにまとめた文である。日頃木材を取扱っておられる業界の諸賢に分りやすいようにと簡単な解説を試みながら、その現況を紹介しようと思う。

まず木材を炭水化物リグニンおよび抽出物の三大成分にわけ、アメリカや日本での現況紹介を行ない、また将来有望とみられる点についても若干触れた。さらに木材の加熱処理製品について簡単な解説を試みた。おおかたの御参考になれば幸いである。

## 成分利用

木材は多数の成分からなっているが、その主なものを大別して、炭水化物、リグニンおよび抽出物の三大成分に分けることができる。炭水化物の主成分はもちろセルロースであるが、そのほかヘミセルロースがあり、これはペントザン類、ヘキソザン類およびポリウロン酸類等からなっている。木材はある意味では、繊維で補強したプラスチックとみ得るが、このプラスチックバインダーの役をしているのがリグニンで、セルロースはその補強繊維とみることが出来る。リグニンの化学構造は解明されつくされてはいないが、基本的にはベンゾール核を含むフェニールプロパン単位の縮合物であり、その単位間の結合形成についても確実になっている部分が多い<sup>1)</sup>。抽出成分は樹種によって量質ともに全く千差万別といつていいほどで、多くはコンプレックスとして天然に存在し、また多数の樹種に共通な成分も少なくなく、例えばロチン類、フィトステリン類、テルペン類、リグナン類、タソニン類、フラビノイド類およびワックス等は各種木材小に広く分布している。

### - 1 セルロース

1867年亜硫酸法が発見され<sup>2)</sup>てから、セルロースはパルプおよび紙の主成分として大量に利用されるようになり、一大工業が形成された。しかし現在ではその後に見つされた硫酸塩法（原料が針葉樹の場合をクラ

フト法という）が急速に伸び、全パルプ生産量の過半を占めるに至っている。パルプ工業の詳細については本誌右田先生の総説<sup>3)</sup>を御参照下さい。

セルロースは-1,4-グルコシド結合からなるグルコースの鎖状重合体であり、加水分解してこの結合を切断するとグルコースが生ずる。しかしこの結合は、強力と同じくグルコースの重合体である澱粉の加水分解よりも容易ではなく、さらに木材の物理的形勢および多成分性が工業的にこれを行なうことを困難にしている。

最近アメリカでレブリン酸の工業化成功が伝えられる<sup>4)</sup>。これは木材等のセルロース性物質を希酸と加熱して、多糖類をグルコースに加水分解し、続いてこれを酸性下にレブリン酸と義酸に転化するというものである。このプラントはCrown Zellerbach Corp. が製材およびパルプ工場からの廃物を利用する目的でワシントン州のポートタウンセントに設置したもので、年産500ポンドという。これは工業的な規模の最初のレブリン酸プラントであるが、将来フルフラール製造工業に比肩し得るほどまでの発展が期待されているといわれている。収率はヘキソーストン当り660ポンド<sup>5)</sup>であり、現在の最大のマーケットはフェノールと反応させてdiphenolic acid (DPA) 製造の原料となることで、DPAは缶詰の裏ぬり、印刷用インキおよび被覆剤用の樹脂製造等かなりの市場をもって

いる。

セルロースに酢酸を作用させるとセルローストリアセテートを生成するが、これにメタノール性塩酸を反応させると、メチルグルコシドを生じ、しかもこの反応は - , - 両型の平衡混合物をほぼ100%近い収率で与える。メチルグルコシドは、ウレタンホーム類のためのポリエーテルの製造に使われているが、現在は澱粉を原料として生産されている。セルローストリアセテートを経る方法は現在ではコスト高となるが、その技術的な研究の進展は注目されている<sup>7)</sup>。

セルロースを四酸化窒素 $N_2O_4$ で酸化してオキシセルロースとして、HClで加水分解すると収率28%でメソ酒石酸が得られる<sup>8)</sup>。またセルロースを減圧下に比較的高温で加熱するとレボグルコサンをかなりの量で生成する<sup>9)</sup>。これは次第に重合する性質を有するが、そのトリメチルエーテルは、液安中で金属Naで処理するとフェノールを収率50%以上で生成する<sup>10)</sup>。これらはいずれも工業的に興味深い生成物とされているものである。

さらにセルロースの微生物学的分解によって、酢酸<sup>11)</sup>、n-ブタノール<sup>12)</sup>、酪酸<sup>13)</sup>、エタノール<sup>14)</sup>、メタン<sup>15)</sup>および乳酸<sup>16)</sup>が生成する。これらの微生物作用は将来の研究の魅力的な分野であり、とくに種々の機械的前処理と組合せたときに大きな期待がもたれるとみるむきもある<sup>7)</sup>。

## - 2 ヘミセルロース

ヘミセルロースは木材細胞壁中のセルロースとリグニンを密接に連結している多糖類の混合物である。その大部分は水には不溶でアルカリに可溶であり、また酸による加水分解はセルロースよりも受けやすい。このため硫酸塩法および亜硫酸法による木材のパルプ化工程では、リグニンとともにその大部分が廃液中に溶出する。アルカリ性の硫酸塩法廃液中では溶出した糖は分解してしまうが、亜硫酸法廃液はこのためペントース、ヘキソース各種種類の混合物を含む。これら糖類の含量は広葉樹よりの廃液中の方が多く、針葉樹の場合の約1.5~1.6倍程であり、その糖組成も異なり、推定値は第1表通りである。

これらの糖類の利用法としては、まずアルコール醗

第1表 亜硫酸パルプ廃液の糖組成<sup>\*</sup>

成分	樹種		
	広葉樹	針葉樹	
ペントース	キシロース	50~70%	20~40%
	アラビノース	3~10%	3~6%
ヘキソース	マンノース	5~10%	30~40%
	グルコース	11~20	20~30%
ガラクトース			
その他		8~13	5~11%

<sup>\*</sup>国策パルプ旭川工場廃液による当科での分析値並びに興人西村、京大祖父江等の発表した値を参考にした。

酵がある。この方法はスエーデンその他の国で実施されており、我が国でも国策旭川、王子苫小牧および山陽岩国の各パルプ工場で操業しており、針葉樹の場合その収率は廃液中固形分トン当り18ガロンほどである。しかしアルコール製造用イーストはヘキソースを利用するだけなので、ペントースの多い広葉樹廃液の利用には適していない。またアルコールは近年石油化学でエチレンから安価に生産されるので、妙味はうすく、例えばアメリカではアルコールを生産しているパルプ工場は一社だけで盛んではない。

広葉樹廃液は、ヘキソースとともにペントースも消費するいわゆる *torula utilis* なるイーストの製造に適しており、各国で生産されている。その収量は亜硫酸法廃液固形分トン当り約60ポンドといわれるが、我が国では東洋紡績犬山、興人佐伯および東北パルプ秋田にその工場がある。このイーストは動物飼料用および人類の薬食用に供される。このイーストからはまた複合調味料のイノミン酸の製造原料となる核酸を抽出することが出来るので、一時我が国の新聞紙上ににぎわしたことがある。イノシン酸は鐘淵化学、興国人絹パルプ、東洋紡績で企業化されており、このほか山陽パルプでも企業化の準備が進められているといわれる。イノシン酸はフレーブ、いの一、ハイミー等に含まれており、私達の日常の必需品となっている。

以上の亜硫酸法廃液ヘミセルロース利用と同系の利用法としては、アメリカおよびソ連で、ファイバーボード生産の際に副生する熱水抽出液中のヘミセルロースから飼料を生産しようとする研究がある。

なおアメリカのSt. Regis Paper社の傍系製材工場では西部落葉松 (Western larch) の水抽出によってアラビノガラクトタンを製造している<sup>7)</sup>。このヘミセル

ロースは天然ゴムの一種で、その主要な用途はゴム状の液として石版印刷に使われているが、また紙の補強剤としての用途も発見されている。このプラントは木材のヘミセルロース成分の工業的利用を目的として建設された最初の例であり、将来有望とみられている<sup>7)</sup>。

ヘミセルロース中のペントースから生産されるものにフルフラールがある。フルフラールは現在アメリカのキューカーオーツ社がトウモロコシ穂軸から世界でほぼ独占的に製造している。木材はペントース含量がこの農産廃物よりも少ないので、木材からのフルフラール製造は、その点で不利はまぬがれないが、従来アルコールを主製品としていたソ連の木糖プラントの多くがフルフラールとイーストに転換していると伝えられており<sup>18)</sup>、またイタリアにはセーベ法による木材からのフルフラールプラントが稼動しているといわれる。

我が国では吉原製油が古くから綿実殻を原料として生産していたが（現在月産60トン）、昭和34年より日本パルプ米子では溶解パルプ製造の前処理工程で木材からフルフラールを採取しており、月産100トンの生産をあげている。フルフラールの需要は、従来6.6ナイロン原料としての用途が最大であったが、これがブタジエンに転換され、アメリカでは一時フルフラールの膨大な有休施設をかかえていた<sup>21)</sup>。しかしその後Du Pontの“Lycra”spandex繊維の原料としてテトラヒドロフルフリルアルコールが大量に使用されるようになり、加えてドミニカ内戦により、同国のフルフラールメーカーである南プエルトリコ製糖会社が低操業を余儀なくされていたため、現在では世界的なフルフラール不足の状況となっている。さらに我が国では木材糖化のフルフラールに刺激されて、有機合成原料としてフルフラールを積極的に使用しようとする動きが2～3年前頃より活発となり、この面でのフルフラール需用が増大する気運にある。なお価格も工場渡りで一時100円/kg程度に下落したが、最近では120円/kgに復元している。次に最近の国内フルフラール需給動向を第2表に示すが、著しい供給不足となっている。

第2表 フルフラール需給動向(トン/月)

		昭和39年	昭和40年
供 給	日本パルプ	80	100
	吉原製油	60	60
	輸入	30	0
	計	170	160
需 要	電線関係	80	80
	石油精製	50	50
	有機合成	15	80
	その他	5	5
	計	150	215

最近キシロースの結晶化が注目を集めている。キシロースは広集樹に多く含まれているヘミセルロース中の最大の成分で、しかもグルコースなどと異なり、結晶化は比較的容易であるといわれる<sup>19)</sup>が、抽出液中には他の多種のヘミセルロース類が単糖となって抽出してくる可能性が高いので、高収率を得るには技術的に種々問題が起るのではないかと思われ、我が国では本年春、某製薬会社がキシロースプラントを建設したと伝えられる。キシロースは、そのままではマーケットは少なく、高圧水素で還元してキシリトールとして用いることが多い。これは強力な甘味剤で、ブドウ糖注射が血糖濃度を増加させるという副作用のあるところから、注射用ブドウ糖に代る用途が期待されている。その他、保温性、吸湿性はグルコースの還元で得られるソルビトールよりも強いので、煙草加香用、化粧品および皮革仕上げ等にむく湿潤剤としての用途がある。

### - 3 リグニン

現在、工業リグニンとして得られるものは、パルプ廃液中のリグニンとソ連の木糖プラント23工場からのものとなる。リグニンは利用法のない無用物として一般に感じとられているが、実際は比較的少量のリグニンが利用されているのであって、ただ副産リグニンが膨大で（恐らく全世界で5,000万トンは楽に突破しているであろう）あるため、その量を消化しきれないだけである。一般に天然の混合物質（木材に限らず石油、空気等）を各成分に単離して利用しようとする場合、人類の必要とする割合が各成分の含有割合と一致しないのが普通である。すなわち、一成分（例えばセルロース）の需要を満たすときは、他の成分（例え

ばリグニン)に余剰を来たすのは当然といわねばならない。しかしそこに人智は集中して、必然的に開発は進行することとなり、その利用度は徐々に向上していくものである。したがって将来リグニンの完全利用は達成され、さらに現在の副産リグニンでは不足するほどの用途が開発されぬとも限らない。そうなれば今度はセルロースの方が余剰物質となり、また問題となつてこよう。空気中の酸素と窒素、食塩中のソーダと塩素各産業史上そのような例は少なくない。しかし現実には、今のところ、リグニンのそのような飛躍的な需要増大の見込みはうすい。

さて、市販されているリグニン製品のうちで最も簡単なものは、亜硫酸廃液を固形分50%まで濃縮したものと、それをさらにスプレードライイングして製した粉末である。アメリカでは全亜硫酸廃液の約16% (1963年)、日本では約12%程度がこのような形で粘結剤または分散剤として販売とされており、その利用率は急速に増加している。また硫酸塩法の廃液から酸で沈澱する、いわゆるチオリグニンは、リグニンゴム、フェノール樹脂添加剤として使われるが、これをスルホン化して良好な分散性をもった製品を造っているところ(アメリカの一家)もある。なお、リグニン利用の現況については布村氏の詳細な報文があるから参考にされたい<sup>24)</sup>。

パニリンは亜硫酸廃液からのケミカルとして有名であるが、そのアメリカでの工業生産は1961 - 1963に倍増しており、その価格もやや上昇している(2.75 ~ 3.00ドル/ポンド)。なおDMSO関係については既報<sup>20)</sup>を御参考にされたい。

#### - 4 抽出成分

木材の抽出成分は樹種によって量質ともに変わり、その種別を特徴づけるほどである。このうち工業的に重要で、いわゆるシビルケミカルス(木材化学製品)として世界的に知られているのは、アメリカでネイバルストアズ(船舶用品)といわれる生松脂(または松根油)よりの製品である。ネイバルストアズと呼ばれているいわれは、英領植民地時代のアメリカで網具類の保存用タールおよび木製帆船の継目填隙用のピッチ等の商号として用いられるようになったのが始まり

で、現在では生松脂よりの製品すべてを含む名称として使われている。

生松脂の採取は、我が国では大正時代より行なわれ、昭和25年には7,000トンの生産をあげ、自給率は4割程度となった。しかし近年はその生産は衰退し、松根油と合せても昭和33 ~ 38年で年間2,000 ~ 1,500トン程度生産であるのに対し、輸入はアメリカ、中国、ポルトガル等から松脂で38年35,800トン、39年41,700トンあり、大部分が輸入によってまかなわれている現状である。

生松脂は水蒸気蒸留して留出するテレピン油(ガムターペンティン)と残留する松脂(ガムロジン)に分割する。松脂は通称ロジンともいわれ、いろいろな樹脂酸を主成分とする淡黄 ~ 褐色の光輝ある塊で、製紙用サイズ、石ケン用、塗料、殺虫剤、ゴム軟化剤、パン創こう基礎剤として用いられる。ロジンを乾留して得られるロジン油は印刷インキの展色剤として用いられる。テレピン油はピネンを主成分とする炭化水素の混合物で、戦前は大半が塗料用溶剤として用いられていたが、その利用率は低下を続け、価格も下落をたどった。しかし最近アメリカで感圧接着剤として使われるポリテルペン樹脂を - ピネンから製造する化学工業の原料として使われるようになり、需給関係は急激に変化し、1963年その価格は急騰した。さらに - ピネン、ロジンエステル、テルペンフェノール樹脂等、種々のタイプの高分子が開発されており、テレピン油の生産が今後爆発的に発展するか否かは、一に製紙業界の決断如何にかかっているといわれる<sup>25)</sup>。

生松脂を原料とするガムロジン、ガムターペンティンに対して、ウッドロジン、ウッドターペンティンは松根や松材を溶剤で抽出して得られる抽出物を上と同じく水蒸気蒸留で分離したものである。生松脂のものより生産量はやや多いが、生成する松脂やテレピン油の品質はやや劣るといわれる。

松根油は松の根株や松廃材を乾留して得られる松根ターールをいう。これを蒸留すれば、含有する水とともにテレピン油を溜出する。その後185 ~ 225 間の留出物としてパイン油が得られる。パイン油はテルピネオール原料(約70%含有)、特殊潤滑剤、溶剤、選鉱

剤、駆虫防臭剤、切削油として用途がある。

トール油はクラフトパルプ廃液中に浮遊してくるクリーム状粗石ケン分から得られる樹脂酸、脂肪酸ほぼ等量からなる油状の副産物である。廃液を固形分30%に濃縮すると粗石ケンが遊離してくるので、これをすくい取り、30~50%の硫酸を加えて1時間煮沸処理すると油が上方に浮んでくる。これを水洗、脱水したものを粗トール油というが、石油スピリットに溶解して硫酸等で再処理すると精製トール油を得る。また粗トール油を蒸留して、高沸点ピッチを分離すると次の製品が出来る。すなわちトール油脂肪酸（大部分脂肪酸からなるもの）、蒸留トール油（相当量の樹脂酸を含むもの）、およびトール油ロジン（ほとんど樹脂酸からなるもの）等である。これらはグリース、工業用石ケン、乳化剤ペイント、印刷インキ、浮遊選鉱剤、ゴム軟化剤、紙サイジング等に使用される。

クラフトターペンチンとは、硫酸塩法蒸解釜でチップを加熱処理中に、蒸気をパーチして冷却器に導き凝縮させると水とともに得られるテレピン油をいう。クラフトターペンチンの品質は、ガム、ウッドターペンチンよりも劣り、その価格も安い、アメリカでは全テレピン油生産量のほぼ60%がクラフトプロセスの副産物として得られている。

ディペンテンはテレピン油などに含まれ、沸点176/763mmHgで香料の製造に用いられ、アメリカで多少生産されている。

以上のような木材抽出成分の主要生産国はアメリカであるので、1961年と1963年における各品目の生産高を第3表に示す<sup>17, 21)</sup>。なお、ソ連のこの種生産量はアメリカの1/2よりやや少ない程度である。

この表から、生松脂製品の減少、松根油製品の横ばい、そしてクラフト廃液からの製品の増加といった傾向がうかがえる。

いわゆる樹脂に属する抽出成分のうち、古代より東部アジアの特産品として知られている漆について簡単に説明しよう。漆はウルシノキ、アンナンウルシなどから分泌される樹脂でウルシオール、ラッコールを主成分とするものである。漆器用の塗料として有名であるが、焼付漆として機械類にも用いられる。我が国で

第3表 アメリカのネイパルスタズ生産量（百万ポンド）

品目	年次	
	1961年	1963年
松		
{ ガムロジン	247	239
{ ウッドロジン	575	571
脂		
{ トール油ロジン	245	275
テレピン油		
{ ガムターペンティン	55	51
{ ウッドターペンティン	55	57
{ 粗クラフトターペンティン	120	169
{ バイン油	65	74
{ ロジン油	12.5	15
{ ディペンテン	8.5	9
粗トール油(そのまま使用)	75	71
蒸留トール油	149	82
トール油脂肪酸	196	239

は徳川時代に2,000トン以上も産したことがあるといわれるが、近時はその生産は合成樹脂の進出によって年ごとに衰退し、国産漆は昭和38年10トン以下となった。一方、輸入うるしは中国、台湾、北ベトナム等から年間400トン前後（昭和38年373トン、昭和39年328トン）であるから、ほとんどが輸入によってまかなわれている状態となっている。

### 加熱処理製品

#### - 1 木炭

昔から木材から生成される、私達になじみの深いものとして木炭がある。我が国では昭和25~33年にわたり年間200万トン以上の木炭が生産されていたが、その後漸次減少し、昭和38年の生産量は90万トン、39年80万トンとなっている。このような生産量の減少は、用材不足と一般家庭用消費が石油コンロ等の普及によって激減したためと思われる。一方、最大の近代国家アメリカの木炭生産量は成型木炭を含めて昭和36年27万トン、38年34万トンであるから我が国より少ない。我が国の主要生産地は岩手、高知、福島、北海道および宮城等である。またアメリカにクラフト黒液を熱分解して活性炭をかなり生産している会社がある。

#### - 2 木酢液

木酢液は製炭の際に副生する水溶液である。木炭の約1/3の割合で生成するという。しかし利用されているのは200~300トンとわずかである。松根油製造の際の副生木酢液は約3,000トン利用されているといわれる。木酢液の精製液である木酢燻液は農薬および食品

加工面で多く利用されており、国内需要は年々増加している。しかも対米輸出の可能性が高まっており、特に需要範囲の広い食肉加工用のものについて、アメリカ農務省食肉検査部から日本産木酢燻液の分析データと動物試験データの提出を求められた。さらに従来は無機農薬では十分な効果を上げることのできなかった各種病虫害の防除、農地肥培に効果のあることが明らかとなり、特異な農薬として注目されるようになってきた。これらのため、科学技術庁では昭和39年度に特別研究促進調整費による研究の中に木酢液に関する特別研究を採択し、林業、衛生、農業など諸関係の数研究機関で研究の分担を行ない、総合的な木酢液利用範囲の推進をはかっている<sup>22)</sup>。

- 3 酢酸、義酸およびメタノール

木酢液中には酢酸6~9%、メタノール1.5~3.0%を含有しており、過去木材熱分解によってかなりの酢酸とメタノールを採取していたことがあった。しかし今日では合成法がこれに代っており、その面影はうすい。アメリカでは、なおこの古い方法で第4表のような生産高があるが、それは激減の傾向を示している。

第4表 アメリカの木材熱分解による生産高

品目	年次	
	1961年	1963年
酢酸 (氷酢酸)	2000万ポンド	1770万ポンド
メタノール	1400 ㌦	820 ㌦
木炭 (成型炭を含む)	60,000 ㌦	75,000 ㌦

なお、これは木材熱分解製品ではないが、中性亜硫酸セメキカル法による硬材のパルプ廃液から酢酸および義酸を回収する方法が最近アメリカで開発され有望視されている。これはパルプ化中に木材の一部が転化して生ずる酢酸と義酸を水と混和しない溶剤を用いて抽出し、濃縮し、分別精製するものである。この方法によりアメリカでは酢酸需要の約10%がまかなわれており、今後、中性亜硫酸セメキカル法の普及次第で、これらのケミカルス製造はさらに伸びるものとみられる。

おわりに

以上木材化学工業全般について、簡単な解説をまじ

えながら近況の紹介を行なったが、まことにまとまりのない文となった。筆者の手許にある資料も数少なく、短期間にまとめたので重大な見落としがあるかも知れないと思っている。読者諸賢の御助言をいただければ幸いである。

ともあれ木材化学工業は、いまだその規模は小さく、化学工業界に占める地位も低い。しかしこの中には、明日の大きな発展力を秘めている分野があると信じている。

文 献

- 1) . 榊原彰, 林産試月報, 13, No. 153, 1 (1934) ; No. 154, 1 (1964) . 木材の研究と普及 No. 134, No. 135, 1 (1964) .
- 3) . 右田伸彦, 林産試月報, 14, No. 159, 1 (1965) . 木材の研究と普及 No. 140 . 1 (1965) .
- 18) . 小林達吉, 醱酵協会誌, 23, 122 (1965) .
- 20) . 種田建造, 林産試月報, 14 . No. 162, 1 (1965) ; 14 No. 164, 1 (1965) . 木材の研究と普及 No. 145, 1 (1965) .
- 22) . 科学技術庁月報, 102, 18 (Feb. 1965) .
- 24) . 布村昭夫, 林産試月報, 14, No. 166, 1 (1965) . 木材の研究と普及 No. 147 . 1 (1965) .