

植物系廃棄物の樹脂化と資源化に関する研究

- 液化に及ぼす触媒の種類と濃度 -

浅野 俊之* 鹿島 恭子* 寺門 秀人*

1. はじめに

現在茨城県内の植物系産業廃棄物は、紙くず45,000トン、木くず59,000トン、酒粕 1,313トンである。全国的には廃材 1,350万トン、酒粕9万トン、おから70万トンとなっており、特に廃材の量は茨城県の森林資源蓄積量に匹敵する程である。それらの資源化率は概ね30%であり、中でも燃焼熱の利用であるサーマルリサイクルのウエイトが大きい。しかし、取り巻く環境としては国内のダイオキシン問題、国際的には地球温暖化問題により、焼却処分が難しい環境におかれている。それら廃棄物の資源化技術の確立により、資源化率の向上は基より、地球環境にも大きな利益をもたらすと期待できる。

今回着目した植物系物質の液化手法は、京都大学においてシラカンバやマカンバとフェノール類あるいはアルコール類を密閉容器に入れて 250 の熱と圧力をかけることにより、粘稠性液体を得ることに成功したことから始まった。その後、農林省森林総合研究所では触媒として酸を加えることによって圧力を常圧にし、反応温度も 150 に下げることによって成功した。この手法は溶媒に溶解させる手法ではあるが、従来液体の状態にできなかった木材を液状化させることから、木材の液化と称している。植物材料 / 液化溶媒の比率は前述いずれの手法でも 1/3 から 1/2.5 程度であり、反応開始から 2 時間ほどで液化した植物材料が縮合反応を起こし固形化してしまうという問題があった。

本研究では植物系産業廃棄物である紙屑、木屑、酒粕などの混合物に含まれるセルロース、ヘミセルロース、リグニン、でんぷん、アルコール等による樹脂化技術及びそれらを用いたフィルム化、繊維化、不織布化、発泡化等の資源化技術の基礎的研究を行っているところである。今回はそのうちの酒粕、精米かすを液化させるときの触媒の種類と濃度について検討した。

2. 実験方法

2.1 植物系廃棄物の液化

液化反応の条件は表 1 に示すとおりである。材料には吟醸酒製造工程の精米かす及び酒粕を用いた。酒粕は乾燥後ミルによって粉碎し、精米かすは乾燥の後用いた。また、液化溶媒にはポリエチレングリコール（平均分子量 400）とエチレングリコールを 4 : 1 に混合したの混合溶媒（以下ポリオール）を用いた。

操作は三口フラスコに液化溶媒と触媒を入れて、攪拌させる。その後材料を入れ、さらにかき混ぜる。液化溶媒は植物系試料に対し 3 倍量用いた。その後材料と溶媒がなじんだところで油浴中で反応させる。反応開始から一定時間経過後の状態を確認する。

表 1 液化条件

木粉	1 重量
液化溶媒（ポリオール）	3 重量
液化触媒（硫酸）	溶媒に対し 3 %
液化温度	150

2.2 触媒の選定

液化触媒としては基本を硫酸とし、濃度は液化溶媒に対して 3 % とした。その他の触媒としては、燃焼させたときのダイオキシン発生及び酸性雨の原因物質を発生させないという観点から選定した。有機酸は炭素、水素、酸素のみから構成されるものであり、燃焼時には二酸化炭素と水のみしか発生しない。地球温暖化の問題を考慮しなければ、環境に対しては無害である。また、別の候補としては、リン酸を選んだ。リン酸は安定な形態であり、酸性雨の原因物質などにはならない。しかし、水中にはいると富栄養化の原因となりうることから、環境に対し無害ではない。

3. 結果と考察

3.1 試料の調整

材料は吟醸酒製造工程で排出される精米かす、清酒の絞った酒粕を用いた。精米かすは水分を含んでいることを想定し、乾燥器中で乾燥後ミルで粉碎し用いた。

酒粕についてはアルコールを含む水分を多量に含んでおり、前試料と同様に乾燥器中で乾燥させた結果、表面に焦げたような後があった。そのため、液化工程の影響を考え、次に天日干しを試みた。写真用バットに酒粕を広げ、日の当たる実験室南窓側に数日放置する方法で行った。ある程度乾燥したものはそのままでは取り扱いにくいので、ミルにより粉碎し、試料とした。

3.2 試料の液化

液化の工程で、試料を入れたあとに液化溶媒を順に添加すると溶媒同士が混ざり合わず、また触媒である硫酸が触れたところが焦げたように黒くなってしまった。できた液化物の違いは確認していないが、均一な反応が起こらないと思われる。規定のように液化溶媒と触媒を入れ混合させてから試料を入れるか、試料を入れた中であらかじめ混合しておいた溶媒と触媒を入れることとした。

反応開始は加熱開始とした。3 % 硫酸触媒では加熱し始めてから、10分程度で材料が黒くなり液化が始まるようである。さらには加熱を続けると木粉の形がなくなり、液体の状態になる。この状態は加熱開始から 30分程度で起こり、4 時間程度はこの状態が続いていた。

3.3 触媒量の検討

これまでは液化反応の触媒に 3 % 硫酸を用いていたが、資源化を考慮した場合の燃焼などによる環境への有害性を考慮して有機酸の一種である酢酸と鉍酸ではあるが硫酸よりも酸が弱く、焼却したときにも硫酸化物など発

生しないリン酸について触媒の可能性を検討した。同時に硫酸を触媒とする場合の触媒量の減量化の可能性も調べた。

液化の条件はこれまでと同様に溶媒にポリオールを用い、溶媒は試料の3倍量入れることとした。

3.3.1 精米かす試料に対する触媒量

硫酸を触媒とした場合、3%では残渣なく液化反応が進行する。2%濃度では、ビーカー内部に精米かす残渣は残らなかったが、1%にした場合は、液化反応自体は進行しているが、若干の残渣が見られた。

酢酸を触媒とした場合、2時間ほど反応させた。3%濃度では液層と沈殿物に分離しており、また液層部は茶褐色にはなっているが、沈殿物はほとんど色調に変化がないため、反応はほとんど進行していない。酢酸濃度を10%とし、反応させた結果も、液層と沈殿の2層に分離していた。3%に比較すると液層部の色調が濃くなり、粘性も若干高くなっているため、3%よりは進行したと思われる。しかし、沈殿の様子などから反応が進行したとは言い難い。反応時間を延長させても進展があるようには感じられなかった。従って、酢酸では触媒としての効果がないと思われる。

リン酸を触媒に選定した場合、3%濃度では酢酸同様に2層に分離し沈殿ができた。沈殿は黒色で酢酸の場合に比べ液層部の粘性も高く、反応は起こっているようであるが、1%硫酸の時よりも残渣が多く、残渣は粉末状であるため、反応が進行しているとは言い難い。6%濃度の場合には上層部と下層部の粘性は異なっていたため、沈殿の発生かと思われたが、粘性の高い下層部分には、精米かすと見られる粉末状のものは見られず、粘性の違いによる液の不均一が起こっているようである。従って、リン酸では6%濃度において反応が進行したといえる。

3.3.2 酒粕試料に対する触媒量

酒粕を試料とした場合にも、精米かす同様、反応時間は2時間とした。

触媒は3%の硫酸を用いた場合、これまでの試料と異なり、若干の溶け残りが見られた。そのため、濃度を6%濃度に変更し、完溶することを確認した。5%濃度で同様に試験したが、この状態でも完溶することがわかった。

酢酸は精米かすの結果から、15%濃度のみで行ったが、酒粕は黒変し若干の進行はあるようである。しかし、酒粕由来の粉末状沈殿が見られ、やはり反応はしにくい。

リン酸6%では、酢酸15%よりも進行しているようではあるが、やはり酒粕粉末の沈殿が見られた。10%の場合は6%よりもさらに反応は進行したが、それでも酒粕粉末が消失するまでには至らなかった。

反応時間の長期化による影響を調べるために、反応時間を5時間とし、3%硫酸を用いて試験をした。その結果、3%硫酸でも時間を長くすることによって反応が進行することがわかった。他の条件では試験していないが、このことから反応の長時間化により液化反応進行の可能性が見えた。

また、これまで乾燥粉碎した酒粕に対し、乾燥させない状態において液化の進行状況を3%硫酸を触媒として試みた。その結果、乾燥状態に対し、水分が多いために反応容器内の温度が上がりにくい問題はあるが、酒粕の比率が少ないため、この状態でも十分に液化反応が進行することがわかった。

精米かす、酒粕の試験結果をまとめると表2のようになる。

表2 触媒種類・量と試料の液化

	酢酸	リン酸	硫酸
精米かす	3%:反応せず 10%:殆ど反応せず	3%:多くの残渣 6%:反応進行するが上下部に粘性差	1%:若干の残渣 2%:残渣なし
酒粕	15%:若干反応	6%:若干反応 10%:残渣あり	3%:若干の残渣 長時間反応で解消 5%:残渣なし 6%:残渣なし

液化条件：触媒条件以外は表1の通り

4. まとめ

これらの実験結果から、以下のようなことが分かった。

酢酸では触媒としての使用は困難であるが、リン酸では材料の種類と濃度、また反応時間を考慮することにより可能性がある。

硫酸では触媒濃度を条件により1から2%まで低下させることが可能である。

酒粕を材料とした場合、反応を長時間行うことにより、少ない触媒量で反応させることが可能である。

一方課題としては、液状で最も使いやすく、手に入りやすい酢酸を触媒として検討したが、酢酸以外の有機酸についても触媒としての可能性を調べる必要がある。また、酒粕の場合、3%硫酸については長時間反応させたときの状態を確認したが、他の触媒についても可能性を検討する必要がある。また、精米かすでは酢酸濃度も10%よりも濃くしなかったが、酒粕同様に15%程度まで濃くすることによる可能性も今後検討する余地がある。