

木質系廃棄物の液化技術に関する研究

- 木材主成分の液化挙動の解析 -

浅野 俊之*

寺門 秀人*

小林 正彦**

富田 文一郎**

1. はじめに

現在茨城県内の木質系産業廃棄物は、紙くず45,000トン、木くず59,000トンである。全国的には廃材1,350万トンが排出され、こ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ェイトが大きい。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。

今回着目した木質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に下げることにより成功した。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。木材/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時間ほどで一旦は液化した木材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。

本研究の結果、これまでにオゾン処理が液化させた木材の自己縮合を抑える効果があることがわかった。このことから、液化反応が長時間に耐え、液化物中の木材量を増やすことが期待できる。木材のウレタン樹脂化などの幅広い利用が考えられるため、液化溶媒にはポリエチレングリコールを主体とする混合溶媒を用いる。今回は木材の主要成分であるセルロースとリグニンを単独あるいは木材と同比率に混合させ、同時に木材についても検討を行い、それぞれオゾン処理の効果と液化挙動の解析を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 液化手法

液化反応の条件は表1に示すとおりである。原料はセルロースパウダー、チオリグニンとその混合物あるいは杉カンナくずの粉砕物を用いた。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に混合した混合溶媒(以下ポリオール)を用いた。また触媒としては硫酸を用いた。

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。その後原料を入れ、さらにかき混ぜる。液化溶媒は液化原料に対し2倍量用いた。その後原料と溶媒がなじんだところで油浴中で反応させる。その後、原料を追加することにより所定の原料/溶媒比率とした。

調整した液化物は反応開始から一定時間経過後の状態

を確認するとともに、一定量分取し残渣量、GPC分析の試料とした。

表1 液化条件

液化原料(セルロースパウダー、チオリグニン等)	2重量
液化溶媒(ポリオール)	1~3重量
液化触媒(硫酸)	溶媒に対し3%
液化温度	150

2.2 オゾン処理

液化前処理としてのオゾン処理は、密閉容器中に液化原料を入れ、そこにオゾンを吹き込み、振とうさせて処理した。その際のオゾン量は内容物と等モルを用いた。

2.3 液化残渣量の測定

前述の操作によって得られた液化物をN,N-ジメチルホルムアミド(以下DMF)で溶解し、残渣をガラス繊維濾紙(アドバンテック東洋製GA100,孔径1.0 μ m)で濾過する。残渣重量と材料の木材量より残渣率として算出する。

3. 結果と考察

3.1 オゾン発生量の定量

スギ木粉、市販チオリグニン(INDURIN AT, Sigma Chemical Co.), セルロースパウダー(Cellulose microcrystalline powder, Aldrich Chemical Company, Inc.)を試料とし、それらのオゾン処理を行った。オゾン発生装置における、一定酸素流量、一定電圧下におけるオゾン発生量を滴定法によって決定した。オゾン処理は、気相法で行い、処理の程度を種々変え、各種の試料を調製した。木材へのオゾン処理が液化に及ぼす影響を調べるため、過剰のオゾン[1.20g(オゾン)/5g(木材, セルロース, またはリグニン)]で処理した試料を用いた。

3.2 種々原料の液化と溶媒残渣率

木粉とオゾン処理木粉を木粉/ポリオール比(W/P比)2/3で液化した場合に反応進行にともなう残渣率の変化を図1に示す。液化後縮合が開始する時間は未処理のもので反応開始から3時間程度であったのに対し、オゾン処理のものでは6時間程度であり、オゾン処理による再縮合の抑制効果が認められた。図2はW/P比1/1で分割添加法で液化した結果であるが、過剰のオゾンで処理した場合に再縮合の抑制効果が認められた。

この再縮合により溶媒不溶残渣が発生する原因を調べるために個々の成分について木材と同様の液化を試みた。

まずセルロースだけをセルロース/ポリオール比

(C/P比)2/3で液化した場合の残渣率の変化を図3に示した。オゾン処理の効果としては特に認められなかったが、オゾン処理、未処理のもの両者とも反応開始から5時間程度でほぼ完全に液化され、反応時間が8時間まで再縮合が抑制されていた。C/P比1/1で分割添加法で液化した結果を図4に示す。無処理のセルロースでは反応の比較的早い段階で縮合反応を起こし溶媒不溶残渣が多くなった。それに対し、オゾン処理を行ったものでは全体として残渣率が10から20%低くなり、オゾン処理の効果が認められた。

次にリグニンだけをリグニン/ポリオール比(L/P比)2/3あるいは1/1で液化した場合の残渣率の変化を図5,6に示した。いずれの場合も、チオリグニンは完全に液化され、反応時間8時間までは縮合反応による残渣を生成していないことが確認された。しかし反応が経過するにつれ、容器内のリグニン/ポリオール溶液の粘性が増していることもわかった。一方、図7に示したL/P比を2/1と極端に高めた場合には、未処理系、オゾン処理系を問わず反応時間3時間位から再縮合が起こることもわかった。

3.3 セルロース、リグニン混合物の液化とGPC分析

前述3.2の結果から液化物の再縮合にオゾン処理の効果が現れることはわかったが、再縮合の発生する原因はつかめていない。そこで、縮合反応がセルロース由来の糖成分とリグニン由来のポリフェノールの共存によるものであるか、あるいは木材を使うことによる特有のものであるかを調べるために木材をその成分であるセルロースとリグニンによって木材のモデル化とその液化を行った。

木材は樹種による多少の違いはあるものの、一般に多糖類を主とするセルロースとヘミセルロースが7割前後、ポリフェノールを主とするリグニンが3割前後からなっている。そのためセルロース、ヘミセルロースをセルロースに、リグニンをチオリグニンに置き換え、それぞれ7部、3部とした。ここで、木材とそのモデルの違いは、木材がセルロース、ヘミセルロースとリグニンが化学結合により結びついているのに対し、モデルでは物理的に混合したのみである。

まず、3.2で得られた図3のセルロースパウダーを全く同一条件で液化した結果と、図5のチオリグニンを同様

に液化した結果を基に、セルロースの寄与率を7割、リグニンの寄与率を3割と仮定し、計算によって液化過程の残渣率の変化を表した結果を図8に示す。この結果、液化物は反応開始から2時間ほどでほぼ完全に液化し、8時間程度までは再縮合がおこらず、液化された状態が続くとみられる。

これを検証するために、木材モデルの液化に伴う残渣率測定の実験を行った。結果として計算とは全く傾向が異なり全く同一の条件で行った木粉の液化(図1)と良く類似した傾向が得られた。残渣率は、反応時間5時間程度で極小値をとり、その時点ではほぼ完全に液化され、その後前述の木材同様にセルロースとチオリグニンの物理的混合物でも縮合が認められ、溶媒不溶残渣が生成していた。

これらの結果を総合的にみると、液化過程においてリグニンとセルロース間または、それらの分解生成物が相互に反応し、溶媒不溶となる成分が生成されるものと判断される。

4. まとめ

この研究は木材が廃材として多量に廃棄されている現状で、サーマルリサイクルに偏った資源化を新材料として利用できないかと考え、始めた。本研究の成果により再縮合による溶媒不溶残渣は単にある成分の影響ではなく、糖成分とポリフェノール成分の共存する木材にみられる現象であることがわかった。この現象は、液化反応の長時間化を阻害し、同時に液化物に多量の木材を入れることをも阻害する性質である。しかしながら、この性質を利用することによって耐溶媒性に優れた木質系由来の樹脂を作成し、新たなマテリアルリサイクルも可能ではないかと考えられる。

本研究によって、木材のオゾン処理が液化物の再縮合を抑制する効果を持つことを明らかにした。また、木材モデルによる縮合の原因解明を行った。この研究成果から、単独成分では大量の原料を液化しないと縮合反応を起こさないなど、新しい知見も得られた。

今後は、木材のみならず他の植物材料を含めて、液化物を作成し、多量の植物材料を含む液化物の作成とそれを用いた樹脂開発などの応用研究を検討しなければならない。また、応用樹脂開発の樹脂特性評価のために液化木材の構成成分の解析も今後の重要課題である。

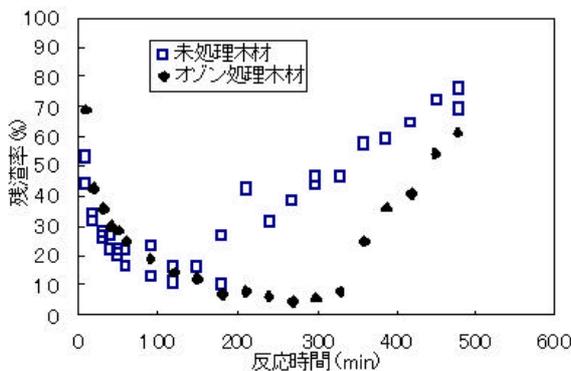


図1 W/P比 2/3

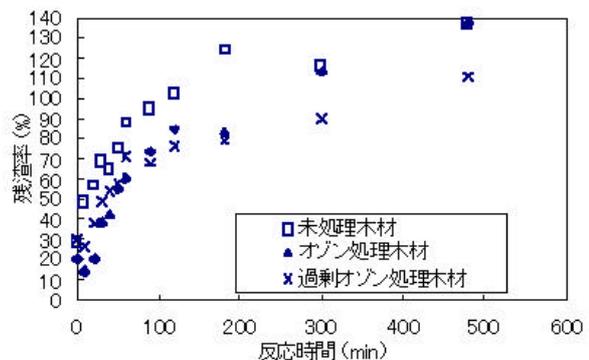


図2 W/P比 1/1

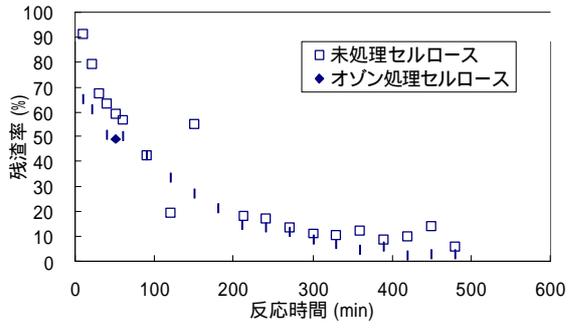


図3 C / P 比 2 / 3

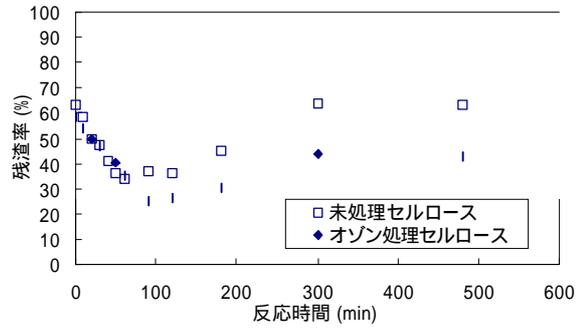


図4 C / P 比 1 / 1

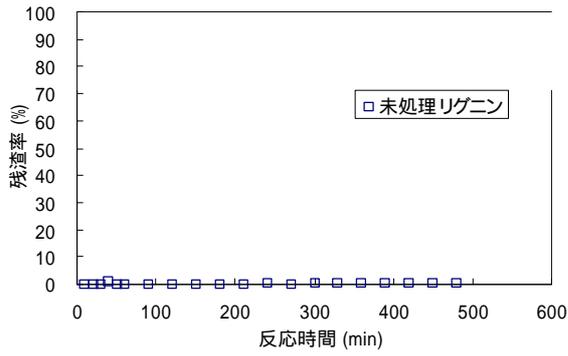


図5 L / P 比 2 / 3

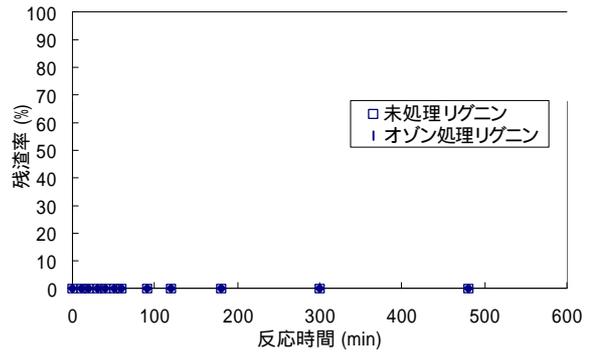


図6 L / P 比 1 / 1

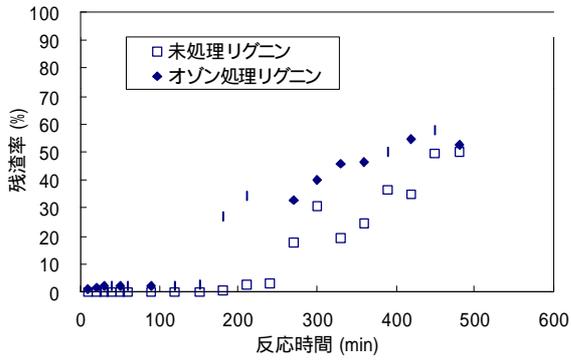


図7 L / P 比 2 / 1

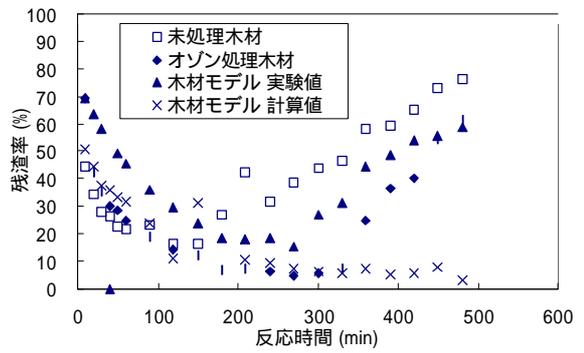


図8 木材及び木材モデル W / P 比 2 / 3