

樹木の熱分解生成物に関する定量的研究

錦織 香

博士論文

樹木の熱分解生成物に関する定量的研究

錦織 香

東京大学大学院 農学生命科学研究科

生物材料科学専攻 木材化学研究室

樹木の熱分解生成物に関する定量的研究

目次

第1章 序論	1
1. 木材の三大成分とその熱化学的研究	2
1.1 木材の成分	2
1.1.1 リグニン	2
1.1.2 セルロース	5
1.1.3 ヘミセルロース	5
1.2 木材の熱化学の手法	6
1.2.1 炭焼き	6
1.2.2 流動層 (床)	7
1.2.3 固定層 (床)	7
2. 木材の熱化学生成物に関する既往の研究	8
2.1 ガス	8
2.2 液体状生成物	9
2.2.1 低分子化合物	9
2.2.2 タール	11
2.3 炭化物	15
3. 本研究の目的	17
4. 引用文献	18
第2章 木粉の熱分解の実験方法と基礎的実験結果	24
1. 緒言	25
2. 実験	26
2.1 管状炉熱分解条件と各区分の重量収率	26
2.2 回収留分中の低分子熱分解生成物の同定と定量	30
2.3 エージングによる回収留分中の主要同定成分の変化	32
2.4 熱分解残渣の元素分析及び TG-DTA 測定	33
3. 結果および考察	34
3.1 管状炉熱分解条件と各区分の重量収率	34
3.2 回収留分中の低分子熱分解生成物の同定と定量	36
3.3 熱分解残渣の炭素含有率	43
3.4 熱分解生成物の経時変化	47
4. 結論	52

5. 引用文献	54
付録 1-1 飯田らによる木材熱分解生成物の成分分析結果と他の研究結果の比較	55
付録 1-2 The representatives of the spiking tests.	64
付録 1-3 The row data of TG-DTA analysis of pyrolysis residues.	74
第 3 章 回収留分中の未同定成分の追及	77
1. 緒言	78
2. 実験	79
2.1 ¹ H-NMR を用いた回収留分中の水分定量	79
2.1.1 ジオキサンによる検量線の検討	79
2.1.2 DMSO による検量線の検討	80
2.1.3 DMSO・ジオキサン共存系での水の内部標準の検討	81
2.1.4 昇温条件の異なる回収留分中の水分量の比較	82
2.2 分析的熱分解 GC-MS(Py-GC/MS)分析による回収留分中の未同定成分の追求	83
2.3 TOC (全有機体炭素) 計による回収留分中の全有機炭素量の測定	85
3. 結果および考察	86
3.1 ¹ H-NMR を用いた回収留分中の水分定量	86
3.1.1 ジオキサンによる検量線の検討	86
3.1.2 DMSO による検量線の検討	86
3.1.3 DMSO・ジオキサン共存系での水の内部標準の検討	87
3.1.4 昇温条件の異なる回収留分中の水分量の比較	91
3.2 分析的熱分解 GC-MS(Py-GC/MS)分析による回収留分中の未同定成分の追求	95
3.3 TOC (全有機体炭素) 計による回収留分中の全有機炭素量の測定	101
4. 結論	103
5. 引用文献	106
第 4 章 亜塩素酸および過ヨウ素酸処理試料の熱分解生成物と細胞壁構成成分との関係について	107
1. 緒言	108
2. 実験	109
2.1 試料調製	109
2.1.1 元の木粉試料の調製	109

2.1.2 リグニン含有率を段階的に減らした木粉の調製	109
2.1.3 多糖含有率を段階的に減らした木粉の調製	109
2.2 リグニン分析	110
2.2.1 クラーソン法によるリグニン定量	110
2.2.2 ニトロベンゼン酸化法	111
2.3 中性糖分析 アルジトールアセテート法	112
2.4 熱分解	113
2.5 Py-GC/MS による分析的熱分解	114
3. 結果および考察	115
3.1 熱分解残渣（炭化物）生成に対するリグニンと多糖の寄与	115
3.2 芳香環を持つ低分子熱分解生成物	117
3.3 芳香環を持たない熱分解生成物	123
4. 結論	126
5. 引用文献	127
第5章 総括	129
謝辞	133
投稿論文一覧	134

第 1 章

序論

1. 木材の三大成分とその熱化学的研究

1.1 木材の成分

1.1.1 リグニン

リグニンとは、フェニルプロパン単位からなる芳香族高分子化合物であり、セルロース及びヘミセルロースとともに植物体の骨格を形成する主要成分である。そして、地球上に存在するリグニンは、有機物として最大量であるセルロースに次ぐものである。樹木中のリグニンの含有率は一般的に、広葉樹で約 20~25%、草本で約 15~25%、針葉樹で約 25~35%とされている。針葉樹リグニンは主としてグアイアシルプロパン構造、広葉樹リグニンはシリングルプロパン構造、草本類リグニンはグアイアシルプロパン構造、シリングルプロパン構造、および 4-ヒドロキシフェニルプロパン構造からなる¹⁾。リグニンは単独で木材中に存在するのではなく、セルロースやヘミセルロースと化学的に結びついて存在すると考えられている。これは LCC (Lignin-Carbohydrate Complex) と呼ばれている。リグニンが単独で木材中に存在しない為、リグニンを変質する事なく単離する事は現時点ではできない。その為、種々のリグニン単離法によって得られるリグニンは、木材中に存在していたときのリグニンと同じではなく、また、単離法によってそれぞれ性質が異なる試料である。

リグニンの単離法には Björkman 法によって得られる milled wood lignin (MWL)、クラークソン法で得られる硫酸リグニンあるいはクラークソンリグニン (KL)、クラフト法アルカリ蒸解によって得られるクラフトリグニン、過ヨウ素酸酸化法で得られる過ヨウ素酸リグニンなどがある。その中でも MWL は最も変質の少ないリグニン試料であるが、精製してもなお、数%程度の糖を含む²⁾。また MWL の性状は、リグニン化学構造からも³⁾、糖組成からも⁴⁾、細胞間層のリグニンに類似している事から、細胞壁中に存在するリグニン全体の性状を反映しているかどうか疑問である。また、元の試料中のリグニン当たりの収率も 20%程度と低く⁶⁾、多量のリグニン試料を用いる分析には中々適用しづらい。ソーダ蒸解排液とクラフト蒸解排液を中和して得られる沈殿物であるソーダリグニン及びチオリグニ

ンは、パルプ産業では常に蒸解排液が生産されている為、比較的入手しやすいリグニン試料であり、リグニンの利用を考える上で重要な試料である。しかしながらいずれの蒸解過程においても、例えばリグニンの主要な構造である β -O-4結合が開裂するなどの⁷⁾、強い変質を伴っており、天然リグニンの研究用試料としては適当な試料とは言えない。リグニンの単離手法としてセルラーゼ系の酵素を使って炭水化物を分解除去する手法⁸⁾では、MWLの調製と同様、前処理として磨砕する必要があるが、MWLよりも収率が高い事から、この手法はパルプのようなリグニン含有量が極めて少ない試料に用いられている⁹⁾。この手法においても、MWL同様に磨砕処理がリグニンの化学構造を少なからず変質させる上、得られたリグニン試料に吸着した酵素を除くことが困難であるという欠点も有している¹⁰⁾。

一方、過ヨウ素酸リグニンと呼ばれる、Purvesらにより提案された試料¹¹⁾がある。過ヨウ素酸酸化を含むSmith分解法は糖化学の一般的手法であり¹²⁾、これを使って、糖とリグニンの結合点の解析を試みた報告もある¹³⁾。過ヨウ素酸処理により多糖をジアルデヒドポリマーに変え、還元した後温和な酸加水分解により多糖を取り除くと、収率の高いリグニン試料が得られる。その為この手法は、分析上多量に試料が必要な場合に適しており、処理条件を考慮すると化学的変質も比較的小さいリグニン試料であると期待される。しかしながら、木粉に対して過ヨウ素酸処理した際、反応時間が十分に経過しても過ヨウ素酸の消費は続き¹⁴⁾、また、過ヨウ素酸酸化は、多糖だけでなくリグニンにも何らかの酸化的変質を与えている事が知られている。例えば、Adlerらは過ヨウ素酸酸化中、フェノール性水酸基を有するリグニン芳香核のモデル化合物の、メキシル基からのメタノール生成が定量的に得られる事、リグニン試料においてもメタノールが得られる事から、フェノール性水酸基が酸化を受け、*o*-キノン構造へと変換すると考えた^{14,15)}。また、モデル化合物での実験では、酸化により生成するメタノール量と過ヨウ素酸の消費量が一致せず、メタノールが生成しない際にも過ヨウ素酸が消費される事から、*o*-キノン構造からさらに酸化が進むと考えられている(Fig. 1-1)。上記から、過ヨウ素酸の消費という観点からはリグニンが酸化を受けている事が推測されても、リグニン自体の酸化的変質の詳細は未だ明らかではない。

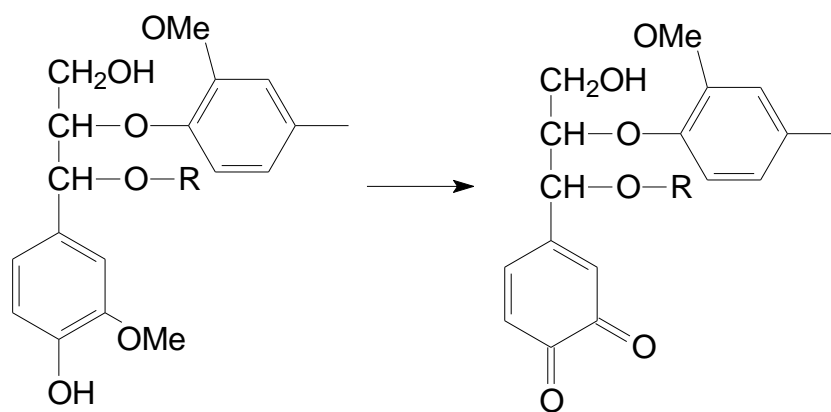


Fig.1-1 Periodate oxidation of lignin.

1.1.2 セルロース

セルロースは樹木繊維の骨格を構成しており、針葉樹では木材の約 20~40%、広葉樹では約 16~50% を占めている。セルロースは D-グルコースが β -1.4 グルコシド結合をした直鎖状のホモポリマーである。セルロースを単離するには、通常は亜塩素酸ソーダ、塩素—モノエタノールアミン、過酢酸などの酸化剤によりリグニンを選択的に分解除去する必要がある¹²⁾。続いて高濃度のアルカリ処理によってヘミセルロースを抽出処理すれば、セルロース残渣が得られる。しかしこの手順をもってしてもセルロースのみを単離することは難しいため、中性糖分析によりグルコース量からセルロースの純度を推定しておくことが必要である。

1.1.3 ヘミセルロース

ヘミセルロースは植物の細胞壁を構成する非セルロース系多糖類で、加水分解するとキシロース、アラビノース、グルコース、マンノース、ガラクトース、ウロン酸、酢酸等を生じる。構成する糖の種類や組み合わせによってヘミセルロースの種類は異なり、針葉樹は 7~15%のアラビノグルクロノキシランと 5~15%のガラクトグルコマンナンとからなり、広葉樹は 15~35%のグルクロノキシランが主体となっている¹⁶⁾。ヘミセルロースは 1500~30000 程度の数平均分子量を持ち、糖の性質のほか、高分子化合物としての性質を併せ持つ。セルロースと異なり、主鎖に短い側鎖構造やアセチル基を持つヘテロポリマーであるため、セルロースのような高い結晶性は示さず、むしろ非結晶性で、セルロースよりも高い反応性を持つ。ヘミセルロースは上記のセルロース単離の際 8.3%のアルカリ水溶液で抽出し、中和することで得られる¹²⁾。しかしながらアルカリ処理では、ヘミセルロース中のアセチル基が無くなってしまう。ジメチルスルホキシド (DMSO) による抽出¹⁷⁾であれ

ば少なくともアルカリによる変質は起きない。

1.2 木材の熱化学の手法

1.2.1 炭焼き

木材中に含まれるセルロース・ヘミセルロース・リグニンが、殆ど酸素がない条件下で加熱されると、熱分解による低分子成分の生成が起こる一方で、不揮発性の炭素含有率の高い成分が残存する。このように、炭素を含有する化合物が酸素との接触が殆どない状態で加熱され、試料中の炭素含有率が高くなる現象を炭化と呼ぶ¹⁸⁾。炭化の手法は、装置の形態により多岐に渡っており、簡単に分類するのは難しいが、大きく分けると工業用の手法かそうでないかといった区分に分けられる。実験規模の炭化装置については、管状炉のような比較的単純な熱分解装置、或いは、バイオオイルやガス化の研究を目的とした、流動層や固定層を用いた装置などがよく利用されている。木材を炭化する場合、古くから行われて来たのは、釜に木材を入れ、新しく酸素が入らない状態で加熱する手法である。これは炭焼きと呼ばれる。しかしながら炭焼きとは木炭を製造するという意味なので、後述するような工業的炭化手法も炭焼きと呼ぶ事が可能である。管状炉熱分解装置のような単純な構造の装置は、比較的炭焼きの条件に類似している。「環境を守る炭と木酢液」によれば¹⁹⁾、炭焼きと呼ばれるものの多くは、釜に入れるものと、穴の中に入れて行うものがあるが、一般的には、工業用炭化手法ではない比較的小規模な木材炭化法の事を指す。炭の性状は炭化温度、時間、樹種で変わるが、炭焼きでは特に炭化温度が場所によって変わり、炭化温度が 400-700°C で行われる黒炭製造では、炭の部位毎に炭の性質が異なる事が知られている。炭化温度が 1000 °C で長時間炭化を行う炭焼きでは、白炭と呼ばれる炭が得られ、同一樹種で炭化すると、比較的品質が安定しているとされている¹⁹⁾。

1.2.2 流動層(床)^{19,20)}

流動層を用いる炭化法は、工業用炭化法の一つである。工業用炭化法には、様々なものがあり、広い面積の床の上で炭化する平炉法、トロリーに原料をのせて、かまの中で焼くトロリー法など、炉の形が変わればその呼び方が変わる¹⁹⁾。その中で、流動層は炭化の製造に限らず、ガス化、焼却炉、ボイラーなどの各種工業用工程に幅広く利用されている炭化炉である¹⁹⁾。「バイオマスからの気体燃料製造とそのエネルギー利用」によると²⁰⁾、焼却炉の中に砂やアルミナなどの粒子を入れ、下からガス化剤(空気、酸素、水蒸気など)を吹き込み、砂を散開させながら加熱し、その中に木粉などの試料を投入して焼却するのが流動層焼却炉である。砂は大きな熱容量と表面積を持っているため伝熱速度が大きく、木粉を短時間で完全に焼却することができ、熱灼減量(未燃分)は非常に少ない。旋回流型流動床焼却炉は、炉の形状と炉下部から送り込まれる空気の流量バランスによって砂が旋回運動をするため炉全体が均一な燃焼密度となり、安定した完全燃焼ができる。木材の中に含まれている石等の不燃物は、焼却炉下部より砂と一緒に排出される。その後、不燃物は砂と分けられてから磁選機により鉄分を取り出す。鉄分は再資源化のため搬出される。残りの不燃物は焼却灰と同様に埋め立てられる。砂は再び焼却炉へ戻される。粒子に働く流体の力と重力とがつりあい、全体が流体のように挙動する。流動層を用いるのは次のような利点がある。

- 1：固体と流体の接触面積が非常に大きい。
- 2：固体と流体の相対速度が大きい。
- 3：固体粒子が急速に混合される。
- 4：粒子間あるいは粒子と器壁の衝突頻度が大きい。

1.2.3 固定層(床)^{19,20)}

固定床炉は、ある程度の粒径をもった原料を気化炉内に断続的あるいは連続的に供給して、原料が静止あるいは上下方向に移動する状態で炭化させる装置である。この型の炉はガス化炉の一例としてよく挙げられる。構造が簡単のため長い歴史があるが、固定床であるために、装置上大量処理には不適であるという欠点があり、大容量の気体を得たい場合は多数の炉を並置する必要がある。この固定床型炉は気化剤と原料の流れ方向の正逆で二種類に分けられる。すなわち、両者が同一方向に流れる場合を並流型(Downdraft)、逆方向の場合を向流型(Updraft)という。向流型は、例えば、木材は炉頂より供給され、空気(酸素)が炉床より吹き込まれる。まず木材が燃焼してCO₂やH₂Oになる。この還元域から上部では木材の熱分解域となり、さらに上部に移動して原料を乾燥後、炉外に取り出される。木材は生成ガスの顕熱、気化剤はチャーの顕熱をとって余熱されるので熱効率は良いが、熱分解域で油状物質やタールが副生するので、生成気体をそのまま燃焼されるボイラなどに用いられることが多い。これに対して、並流型では炉頂より供給された木材が熱分解されて、ここで生成したガスとタール分が高温の燃焼域を通過してタール分などが分解される。したがって、向流型と比べて生成気体中のタール分が非常に少ないので発電機の駆動などに用いられる。

2. 木材の熱化学生成物に関する研究

2.1 ガス

木材の熱分解生成物は、ガス、木酢液、タール、炭と、生成されるものの状態に分けられて研究されてきた。木材の熱分解反応で生成するガスについて、検出される気体成分は、H₂、H₂O、CO、CO₂、CH₄、C₂H₄、C₂H₆であり²¹⁾、室温下で液体になりうるH₂Oを除けば、主要成分は、CO₂やCOである²¹⁻²³⁾。炭素が2個以上の炭化水素の検出量は少なく、温度上昇によってもその総量に変化が見られない^{21,22)}。検出されるガスの試料当たりの絶

対収率は、例えば Di Blasi らの実験室規模のガス化炉装置を用いた熱分解条件下で、327-627°Cで 10-20%である事を報告しており、温度が上がり残渣の減少に対応して液体と同じくガスの総量の割合が上昇する²²⁾。

積極的にガスを得る場合は、「ガス化」と呼ばれる工程で、残存する液体・固体成分に対して空気を送り反応させる事で、有用な気体を大量に生産する。ガス化では、ガスの生産効率よりも寧ろ後述するタールの除去等のコストの問題が、ガス化の促進を妨げている²⁴⁾。例えば、タールはガスタービンに付着する、或いは配管を詰まらせるなど、生産効率の低下をもたらす。タールの処理問題を解決するため、バグフィルタや電気集塵炉によるタール状副産物の物理的除去、ドロマイト、アルカリ金属塩、ニッケル触媒などを用いた接触分解によるタール状副産物の削減など、たくさんの試みが行われている²⁰⁾。

熱だけでなく圧力による効果を用いて効率的にガス化を行う手法もある。タール状副産物を削減し、なおかつ 400°C 程度の超臨界水中においてバイオマス物質をガス化する技術として低温ガス化がある。通常の熱分解温度よりも低温度な条件で、副生する固体生成物(チャー)を選択的に部分酸化し、その分解反応を促進することで低温度での高ガス化率を実現したという報告もある²⁰⁾。

2.2 液体状生成物

2.2.1 低分子化合物

熱分解によって生成する液体状生成物は見た目には、油層、水層、不透明黒色オイル状の沈殿が見られるタール層と分かれる。上の二層は、水溶性の上澄みとして回収され、特に水層部分は木酢液と呼ばれる¹⁸⁾。

これらの層についての明確な定義がなく、研究者の間でも、それぞれを化学的に厳密に定義して分離する事はなされず、溶媒による分画などで液体状生成物の区分を作成する事

が多い^{25,26)}。化学的な性状から見ると、上澄みに相当する分画には、低分子成分が多い為、ここでは低分子化合物を中心に説明する。液体状生成物には多くの種類の有機化合物が含まれておりその詳細な定性分析や、成分相互の相対的な生成比は、装置の形態や分析手法は違えど詳細に報告されている。しかしながら、もとの木材からの絶対収率についての検討は厳密ではないものが多い。例えば、野澤、里中は、400℃、及び800℃で木粉を熱分解する事で得られた木酢液を、酸性、中性、アルカリ性区分に分けて、それぞれの区分をGC/MSにより同定したが²⁵⁾、それぞれの低分子成分について、木粉に対する収量を推定したが、フェノール性成分の量はPhenolとの、またピークとして検出されづらい脂肪酸成分の量はAcetic acidとのピーク面積の相対値から推定されており厳密な定量ではなかった。谷田貝らは、様々な樹種を熱分解した際の、木タール・木酢液成分をそれぞれ分画し、木タール、木酢液あたりの各分画の割合や、同定した各成分の総成分量に対する割合を検討した^{26,28)}。また飯田は、実際の炭窯から得られたコナラ由来の木酢液から52種類、脱脂ミズナラ木粉の管状炉熱分解によって得られた木酢液から、58種類の化合物の同定及びそれらの相対収率を報告した²⁹⁾。しかしいずれの報告でも、木粉あたりの絶対収率については検討されなかった。

この点について言えば、木材の分析的熱分解においても同様である。例えば、熱分解生成物を捕集した後、GCにそれを導入する方法³⁰⁾や（オフライン法）、熱分解生成物を直接GCに導入する方法³¹⁻³⁸⁾（オンライン法）によって、熱分解生成物の詳細な定性的分析³¹⁻³⁴⁾と生成物相互の相対的な定量がなされている^{30,35-38)}。例えばFaixらはMWL、セルロースを用いて、可能な限り多くの低分子成分を同定したが、オンラインGC/MSでは定量性が悪い事から、オフラインによるCG分析を用いて定量を試みている。しかしながら、検出される個々の生成物の木材当たりの絶対収率は厳密には測定されていない。

近年では、バイオオイルと呼ばれる、バイオマス試料の急速熱分解によって生成する液体状熱分解生成物は高収率で得られる事が知られており、研究が盛んである^{22,39,40)}。しかし、

その絶対収量や生成物中に含まれる種々の低分子化合物の絶対収量を、再現性や生成物の不安定性を踏まえて詳細に検討した例はないと考えられる。Meierらは、バイオオイル中には、リグニンが部分的に開裂した高分子量成分が著量含まれていると考えている^{42,45)}。こうした高分子量成分によりバイオオイルの化学的特性の解明が困難であるという指摘があり⁴⁶⁾、バイオオイル中の高分子量成分が低分子化合物の定量分析に与える影響も不明である。

Di Blasiらは、ガス化炉を用いて著量のブナ木粉を327°Cから627°Cで熱分解に供し、内部標準を用いて、得られた液体から同定された40種類の化合物を定量した^{22,39)}。その結果、それらの最大の重量収率は元の試料あたり14%程度である事を報告した。熱分解生成物の定量評価の困難さの一つとして、長期の時間経過或いは温度変化によって生成物収量が不安定な挙動をする現象が知られている。これはエージングと呼ばれているが、例えば急速熱分解によって得られるバイオオイルで報告されている⁴⁷⁾。木酢液のエージングについては、Munらが、1カ月から11カ月までの間、木酢液を分画したそれぞれの総成分量が増減を繰り返す現象を報告した⁴⁸⁾。しかし上記のDi Blasiによる報告ではエージングについての言及は無い。

Mohanら⁴⁰⁾やQiangら⁴¹⁾のレビューを参考にすれば、特に急速熱分解に関する研究では、バイオオイルを高収率で得られる条件はよく知られている。しかしながら、上述したように、熱分解生成物そのものの基礎研究においては、熱分解生成物の元の試料に対する絶対収量を再現性やエージングなどを踏まえているかどうかは疑問の余地がある。熱分解液体成分の定量性の乏しさや構成成分の不安定さは経験的に知られている。この問題は、その後の燃料や低分子成分の利用における支障や不利益を生じると思われる。こうしたことから、液体状生成物の低分子成分について、検出される個々の生成物の木材当たりの絶対収量の検討は現在でも重要な課題であると思われる。

2.2.2 ターレ

炭化によって生成する液体状生成物のタール層は、上澄みよりも難揮発性物質が多く含まれる区分であると考えられているが²⁵⁾、炭化を目的とした場合と、ガス化を目的とした場合、両者のタールの化学的な意味合いが異なる。

ガス化において、タールとは基本的に、ガス化工程によって生成するガスでも、炭化物でもないものを指す。実際のガス化では液体状生成物が可能な限り燃焼されてガスへと変換し、結果として残った粘性の高い液体は全てタールと見なされる⁴⁹⁾。即ちガス化においてタールは、機器・輸送ラインに凝縮する生成ガス中の物質であると定義されており、その化学的な定義は曖昧である²⁴⁾。同じガス化炉を用いた急速熱分解によって生じるバイオオイルは、タールと呼ばれる事は無い。Evans と Milne^{51,52)}は、GC/MS 分析から、ガス化温度の違いによって生成するタールの成分が異なっている事、そして芳香核炭化水素などの高分子な成分の存在を確認している。また、タールの性状が温度条件によって異なる事から、Elliot は Fig. 1-2 のように、温度によって生成するタール成分が異なっていく様子を簡略的に記し、また Table 1 のようにガス化温度によって生成する成分に基づきタールを分類している⁵³⁾。しかしながら、難揮発性成分の同定、定量は難しく、タールの評価を、検出される低分子成分の定量的検討という観点だけで行うには限界がある。例えば Brage らは、実験スケールの固定床ガス化炉を用いて、N₂ 雰囲気での熱分解によって生成するタール区分の低分子成分を定量した所、絶乾試料当たりの重量収率で 1%未満であった⁵⁴⁾。また、彼らはジクロロメタンで Tar 成分を抽出した後、ペンタンにより分画した際の不溶性成分から asphaltene と呼ばれる、高分子量炭化水素成分、或いはそれに準ずる preasphaltene とみなした成分区分をそれぞれ作成し、それぞれ絶乾試料当たりの重量収率で数%程度存在する事を報告した。

先述したバイオオイルについて、その化学的な性状はタールとも、またタールや上澄みの混合物と同一視出来ないと思われる。バイオオイルを冷水中に滴下し、乾燥させた

pyrolytic lignin と呼ばれる試料からは、リグニンが熱分解を受けて低分子化しただけでなく、縮合反応が起こったような高分子構造が検出される事を **Meier** らは報告した⁴²⁻⁴⁵⁾。

こうした背景から、液体生成物から同定・定量される低分子化合物の収率を追うだけでは、液体生成物の全体的な評価を行う事は難しいであろう。検出すら困難な高分子量成分を、何らかの形で取り出す必要が出てくるため、重量による定量的評価は液体生成物中の成分についての良い評価法ではないかもしれない。取り出せないものについては、例えば炭素の量を基準とするような、別の指標から定量評価を試みる必要があると思われる。

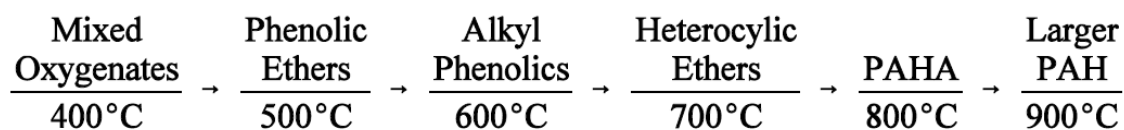


Fig. 1-2. Sequence of tar maturation from pyrolysis oil^{24,53}).

Table 1. Chemical components of biomass tars^{24,53}).

Conventional Flash Pyrolysis (450°–500°C)	High-Temperature Flash Pyrolysis (600°–650°C)	Conventional Steam Gasification (700°–800°C)	High-Temperature Steam Gasification (900°–1000°C)
Acids Aldehydes Ketones Furans Alcohols Complex Oxygenates Phenols Guaiacols Syringols Complex Phenolics	Benzenes Phenols Catechols Naphthalenes Biphenyls Phenanthrenes Benzofurans Benzaldehydes	Naphthalenes Acenaphthylenes Fluorenes Phenanthrenes Benzaldehydes Phenols Naphthofurans Benzanthracenes	Naphthalene Acenaphthylene Phenanthrene Fluoranthene Pyrene Acephenanthrylene Benzanthracenes Benzopyrenes 226 MW PAHs 276 MW PAHs

2.3 炭化物

炭化物は、熱分解後の固体残渣として存在し、殆どが炭素であるが、炭化の程度により、試料中に存在していた酸素、水素も一部残る。一般的な熱分解条件では、温度、熱分解時間によって元の試料重量は減少し、残渣中の炭素含有量は上昇する。同一試料由来の MWL・セルロース・ヘミセルロースの各熱重量曲線から、熱に対する抵抗性はヘミセルロース(キシラン) <セルロース<リグニン(MWL)の順で大きい事が知られている⁵⁵⁾。Fig. 1-3 にそれぞれの重量減少曲線を記した。「木質科学講座 3 物理」によれば⁵⁶⁾、ヘミセルロース(キシラン)は 200℃以下で分解を始め、300℃前後で分解による重量減少が止まり、リグニン(MWL)の分解開始温度はキシランと殆ど変わらないが、温度上昇に伴う急激な重量減少が他の成分よりも少なく、600℃以上でも分解は続くと言われている。また、セルロースは分解開始温度が 300℃前後と最も高いが、360℃付近で分解が殆ど終了する。Fig. 1-1 の 500℃付近の値を単純にみれば、同じ重量における、残渣の生成量比は、リグニンは多糖の 4 倍程度であると思われる。リグニンと多糖の木材中の重量比が仮に 3:7 とすると、500℃付近で木材から生成されるリグニン由来の炭化物と多糖由来の炭化物の重量比は 12:7 と見積もられ、木質炭化物の主要起源はリグニン由来ではないかと考えてしまいがちである。単離した MWL が、元のリグニン構造と異なるといった点も考慮しなければいけないが、そもそも三成分が共存している木材を想定した検討ではないため、実際の炭化物の、個々の成分の炭化物としての寄与については、こうした単一成分のみの検討から推察するには無理がある。

炭化物が形成されるとき、温度上昇に伴い、グラファイトの構造に近づくと考えられている。例えば、ポリアクリロニトリルなどの単一物質の炭化によるグラフェン面の推定生成機構があるが⁵⁹⁾、リグニン・セルロース・ヘミセルロース共存系における炭化の化学的な推定反応機構は提唱されていない。セルロースやリグニン試料など、単独の炭化研究はよく報告されているが²⁹⁾、例えば、リグニン含有量が変化した場合、炭化物の収率にどう影響するかを明らかにするには、やはり木材のような、各成分が共存した系での検討がどうしても必要となる。

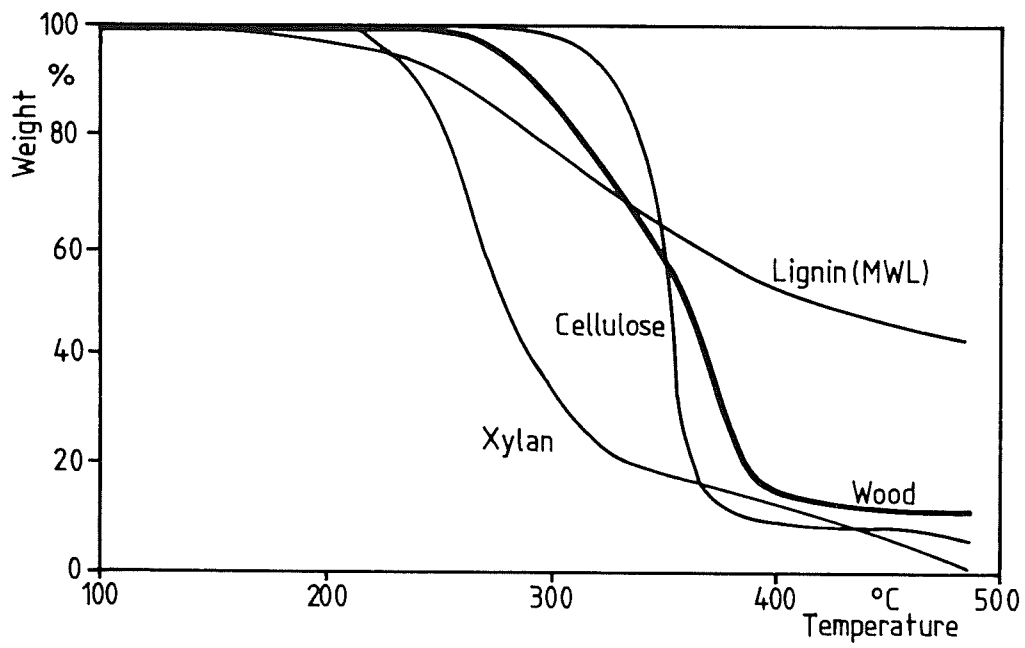


Fig. 1-3. Thermogravimetric diagram of cotton wood (*Populus* sp.) and its components⁵⁵).

3. 本研究の目的

上述したように、液体状生成物のエージングについては、生成した直後からの短い期間においてもその影響が表れるのかどうかは不明な為、液体状生成物の定量分析を行ううえで考慮しなければならない。即ち、本来不安定であるはずの液体状生成物中の低分子化合物が、あたかも再現性をもって定量されたと見なされており、その再現性や、本来持っている不安定性をあるがままに評価されていないと思われた。こうした背景から、本研究では、熱分解残渣、液体状生成物、そして気体の各フラクションの収率を評価するとともに、このような短期間でのエージングの影響について考慮しながら、液体状生成物に含まれる低分子化合物の、出発木粉からの絶対収率を、熱分解条件との関連において詳しく分析し、定量的な評価を行う事とを目的とした。

また、セルロース・ヘミセルロース・リグニンの単一での熱分解条件による反応性については、天然試料から調製された単一成分の試料や、モデル化合物による検討が可能である。一方で、木材試料はこの3成分が共存した状態としての試料である為、単純にモデル化合物による検討だけでは木材試料で起こっている熱分解の挙動を全て解明するのは難しく、単一の試料からだけでは説明できない反応が起こる事は、熱分解生成物の挙動からも推測されている。即ち、セルロース・ヘミセルロース・リグニン3成分の共存系の試料を用いた熱分解の研究も、熱分解生成物の生成機構を探るのに重要であると考えられる。よって本研究では、同一試料において、意図的にリグニンや多糖の含有率を変えた試料を作成する事で、熱分解生成物の絶対収率や、液体状生成物から定量される低分子化合物が、どのような影響を受けるのかを詳しく分析する事を目的とした。

4. 引用文献

- 1) 福島和彦, 船田 良, 杉山淳司, 高部圭司, 梅澤俊明, 山本浩之 編 : 木質の形成 第2版 -バイオマス科学への招待- 海青社 pp593, 2011.
- 2) G. Wegener, D. Fengel : Studies on milled wood lignins from spruce. Part 1. Composition and molecular properties. *Wood Sci Tech*, 11(2)133-145, 1977.
- 3) Z. Z. Lee, G. Meshitsuka, N. S. Cho, J. Nakano : Characteristics of milled wood lignins isolated with different milling times. *Mokuzai Gakkaishi*, 27(9)671-677, 1981.
- 4) A. Björkman, B. Person : Studies on finely divided wood. part 2. The properties of lignins extracted with neutral solvents from softwoods and hardwoods. *Svensk Papperstidn* 60(5)158-169, 1957.
- 5) A. Björkman, B. Person : Studies on finely divided wood. part 2. The properties of lignins extracted with neutral solvents from softwoods and hardwoods. *Svensk Papperstidn* 60(5)158-169, 1957.
- 6) 越島哲夫 : 3章 単離法. 中野準三 編 : リグニンの化学 -基礎と応用- ユニ出版 pp37-49, 1990
- 7) J. Gierer, L. Bernard, W. Nils-Håkan : The reactions of lignin during sulphate cooking. Part V. model experiments on the splitting of aryl-alkyl ether linkages by 2N sodium hydroxide and by white liquor. *Acta Chem Scand* 18(6)1469-1476, 1965.
- 8) H-M. Chang, E. B. Cowling, W. Brown : Comparative studies on cellulolytic enzyme lignin and milled wood lignin of sweetgum and spruce. *Holzforschung* 29(5)153-159, 1975.

- 9) J-E. Jiang, H-M Chang, S. S. Bhattacharjee, D. L. W. Kwoh : Characterization of residual lignins isolated from unbleached and semibleached softwood kraft pulps. *J Wood Chem Tech* 7(1)81-96, 1987.
- 10) S. Y. Lin, C. W. Dence (Eds) : *Methods in lignin chemistry*. Springer-Verlag, Berlin, pp578, 1992.
- 11) W. J. Wald, P. F. Ritchie, C. B. Purves. *J Am Chem Soc*, 69(6)1371-1377, 1947.
- 12) 磯貝明 編 : *セルロースの科学* 朝倉書店 p20-21, 2003.
- 13) 種田英考 : 東京大学博士論文 ”クラフト蒸解における脱リグニン阻害要因に関する研究”, 1989.
- 14) E. Adler, S. Hernestam : Estimation of phenolic hydroxyl groups in lignin. I. Periodate oxidation of guaiacol compounds. *Acta Chem Scand*, 9(2)319-334, 1955.
- 15) E. Adler, S. Hernestam, I. Wallden : Estimation of phenolic hydroxyl groups in lignin. *Svensk Papperstidn*, 61(18)641-647, 1958.
- 16) 飯塚堯介 編 : *木質の化学*. 文英堂 p123-156, 2010.
- 17) E. Hägglund, B. Lindberg, J. Mcperson : Dimethylsulphoxide, a solvent for hemicelluloses. *Acta Chem Scand*, 10(7)1160-1164, 1956.
- 18) 谷田貝光克 監修 : *炭・木竹酢液の用語事典*. 木質炭化学会編 創森社 pp 384, 2007.
- 19) 炭焼きの会 編 : *環境を守る炭と木酢液*. 家の光協会 pp206, 1991.
- 20) 小木知子, 澤山茂樹, 河本晴雄他 : *バイオマスからの気体燃料製造とそのエネルギー利用*. NTS, pp428, 2007
- 21) D. Fengel, G. Wegener : *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, Berlin and New York, pp613, 1984.
- 22) C. Branca, P. Ciudicianni, C. Di Blasi : GC/MS characterization of liquids generated from low-temperature pyrolysis of wood. *Ind Eng Chem Res*, 42(14)3190-3202, 2003.

- 23) D. S. Scott, J. Piskorz : The flash pyrolysis of aspen-poplar wood. Can J Chem Eng. 60(5)666-674, 1982.
- 24) T.A. Milne, N. Abatzoglou, R.J. Evans : Biomass Gasification "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. NREL TP-570-25357, 1998
- 25) 野澤彰夫, 里中聖一 : “ミズナラの熱分解生成物”. 北大演報, 39(1)163-189, 1982.
- 26) M. Yatagai, G. Unrinin, G. Sugiura : 炭化副産物に関する研究 マングローブ、スギオガライト、ムギワラ、チシマザサのタール成分について. Mokuzai Gakkaishi, 32(6)467-471, 1986.
- 27) M. Yatagai, T. Takahashi, M. Nakaoka, M. Sakita : 炭化副産物に関する研究(第2報) ブラジル産樹種のタール成分について. Mokuzai Gakkaishi, 32(8)626-631, 1986.
- 28) M. Yatagai, G. Unrinin, G. Sugiura : 炭化副産物に関する研究(第4報) 木酢液の成分. Mokuzai Gakkaishi, 34(2)184-188, 1988.
- 29) 飯田俊平 : 東京大学修士論文 “国産広葉樹材の熱分解生成物に関する研究”, 2005.
- 30) O. Faix, D. Meier, I. Grobe : Studies on isolated lignins and lignins in woody materials by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and off-line pyrolysis-gas chromatography with flame ionization detection. J Anal Appl Pyrol, 11, 403-416, 1987.
- 31) O. Faix, I. Fortmann, D. Meier : Thermal degradation products of wood. Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of polysaccharide derived products. Holz Roh-Werkst, 48(7-8)213-219, 1990.
- 32) O. Faix, D. Meier, I. Fortmann : Thermal degradation products of wood. Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products. Holz Roh-Werkst, 48(9)281-285, 1990.

- 33) O. Faix D. Meier, I. Fortmann : Thermal degradation products of wood. A collection of electron-impact EI mass spectra of monomeric lignin derived products. Holz Roh-Werkst, 48(9)351-354, 1991.
- 34) O. Faix, I. Fortmann, J. Bremer, D. Meier : Thermal degradation products of wood. A collection of electron-impact EI mass spectra of polysaccharide derived products. Holz Roh-Werkst, 49(7-8)299-304, 1991.
- 35) K. Kuroda, Y. Inoue, K. Sakai : Analysis of lignin by prolysis-gas chromatography. I. Effect of inorganic substances on guaiacol derivative yield from softwood and their lignins. J. Anal. Appl. Pyrol, 18(1)59-69, 1990.
- 36) K. Kuroda, K. Sakai : Analysis of lignin by pyrolysis-gas shromatography. II. Effect of borosilicate grass fibers on pyrolysis product composition. Mokuzai Gakkaishi, 39(5)584-589, 1993.
- 37) K. Kuroda, A. Yamaguchi K. Sakai : Analysis of sugi wood and its lignin preparations by pyrolysis-gas chromatography. Mokuzai Gakkaishi, 40(9)987-995, 1994.
- 38) P. Bocchini, G. C. Galletti, S. Camarero, A. T. Martinez : Absolute quantitation of lignin pyrolysis products using an internal standard. J Chromatography A, 773(1-2) 227-232, 1997.
- 39) C. Di Blasi, G. Signorelli, C. Di Russo, G. Rea : Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues. Ind. Eng. Chem. Res., 38(6)2216-2224, 1999.
- 40) D. Mohan, C. U. Pittman, Jr. Philip, H. Steele : Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. Energ. Fuel., 20(3)848-889, 2006.
- 41) L. Qiang, L. Wen-Zhi, Z. Xi-Feng : Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. Energ Convers Manag, 50(5)1376-1383, 2009.

- 42) B. Scholze, D. Meier : Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups. *J Anal Appl Pyrol*, 60(1)41-54, 2001.
- 43) B. Scholze, C. Hanser, D. Meier : Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). Part II. GPC, carbonyl groups, and ¹³C-NMR. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 58-59(1)387-400, 2001.
- 44) R. Bayerbach, V. D. Nguyen, U. Schurr, D. Meier : Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). Part III. Molar mass characteristics by, SEC, MALDI-TOF-MS, LDI-TOF-MS, and Py-FIMS. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 77(2)95-101, 2006.
- 45) R. Bayerbach, D. Meier : Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). Part IV: Structure elucidation of oligomeric molecules. *J. Anal. Appl. Pyrol*, 85(1-2)98-107, 2009.
- 46) C. Di Blasi, G. Signorelli, C. Di Russo, G. Rea : Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(6)2216-2224, 1999.
- 47) M. E. Boucher, A. Chaala, H. Pakdel, C. Roy : Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part II: Stability and ageing of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase. *Biomass Bioenerg*, 19(5)351-361, 2000.
- 48) S. P. Mun, C. S. Ku, S. B. Park. : Physiochemical characterization of pyrolyzates produced from carbonization of lignocellulosic biomass in a batch-type mechanical kiln. *J. Ind. Eng. Chem.* 13(1)127-132, 2007.

- 49) C. Fushimi, K. Araki, Y. Yamaguchi, A. Tsutsumi : Effect of heating rate on steam gasification of biomass. 1. Reactivity of Char. *Ind Eng Chem Res*, 42(17)3922-3928, 2003.
- 50) C. Fushimi, K. Araki, Y. Yamaguchi, A. Tsutsumi : Effect of heating rate on steam gasification of biomass. 2. Thermogravimetric-mass spectrometric (TG-MS) analysis of gas evolution. *Ind Eng Chem Res*, 42(17)3929-3936, 2003.
- 51) R. J. Evans, T. A. Milne : Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. Fundamentals. *Energy Fuel*, 1(2)123-137, 1987.
- 52) R. J. Evans, T. A. Milne : Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 2. Applications. *Energy Fuels*, 1(4)311-319, 1987.
- 53) D. C. Elliot : Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils. ACS Symposium Series 376, *Pyrolysis Oils from Biomass*. E.J. Soltes, and T.A. Milne (Eds). Denver, CO. 1987.
- 54) C. Brage, Q. Yu, K. Sjöström : Characteristics of evolution of tar from wood pyrolysis in a fixed-bed reactor. *Fuel*, 75(2)213-219, 1996.
- 55) V. Shafizadeh, W. F. DeGroot. Combustion characteristics of cellulosic fuels. In: *Thermal uses and properties of carbohydrates and lignins*. F. Shafizadeh, K. V. Sarkanen, D. A. Tillman Eds. Academic Press, New York, San Fransisco, London, pp. 1-17, 1976
- 56) 高橋 徹, 中山義雄 編 : “木材科学講座 3 物理 第2版” 海青社, pp174, 1992.
- 57) 稲垣道夫 : “炭素材料工学” pp243, 1985.

第 2 章

木粉の熱分解の実験方法と基礎的実験結果

1. 緒言

前章では、熱分解によって生成した液体状生成物の、もとの木材からの絶対収率についての検討は未だ厳密ではない事を述べた。特に、液体状熱分解生成物中の低分子化合物の定量分析は、それらのエージングによる定量値の変動に注意しなくてはならない。液体状熱分解生成物が生成してからの長期にわたる定量値の変動が知られており¹⁾、生成直後からの短期間でのエージングの影響も考慮すべきであると考えられる。

こうした事から、得られる液体状熱分解生成物や、種々の低分子化合物の絶対収率についての、不安定性を含めたより詳細な検討が必要であると考えられる。そこで本章ではまず、熱分解残渣、液体状生成物、そして気体の各フラクションの収率や、液体状生成物に含まれる化合物の、出発木粉からの絶対収率をエージングの影響と共に評価する事を目的とした。本章では、管状炉を用いて、木粉を熱分解して得られた残渣、液体状生成物、気体の収率を様々な熱分解条件の下で定量すると共に、得られる液体状熱分解生成物中の各化合物の絶対収率を定量し、細胞壁構成成分の違いによる熱分解の影響を検討する為の標準条件を見出す事とした。尚、これ以降、管状炉によって得られる液体状熱分解生成物の事を、本研究では回収留分と呼ぶことにする。

2. 実験

2.1 管状炉熱分解条件と各区分の重量収率

試料は、アルコールベンゼン抽出済みアカマツ木粉 (40~80mesh)を用いた。抽出済み木粉は室温下で一昼夜真空乾燥させた。試料のアカマツ木粉についてはクラークソン法によるリグニン定量で (定量法の詳細は4章の□を参照) クラークソンリグニン量 29.7%、酸可溶性リグニン 0.50%の試料である事を確認した。実験装置は、いすゞ製管状炉 EPKRO-12K を用いた。Fig. 2-1 にいすゞ製管状炉を含めた実験装置模式図を示す。

試料 4 g を石英管 (長さ : 30 cm、管径 : 5 cm、レトルト状) に入れ、管状炉熱源の中央に設置し実験に供した。石英管の口に T 字管 (コック付き) を通じて冷却器を接続し、上部に温度計をとりつけて、熱分解で生じたガスの冷却温度を測定し、-4°C 程度になっている事を確認した。T 字管のコックの先にスクリー管を設置し、液体生成物を回収し、これを回収留分とした。冷却器の先には窒素充填した風船をつけ、回収留分の採取口はコックを閉じることで、ほぼ窒素雰囲気中で試料を加熱したとみなした。

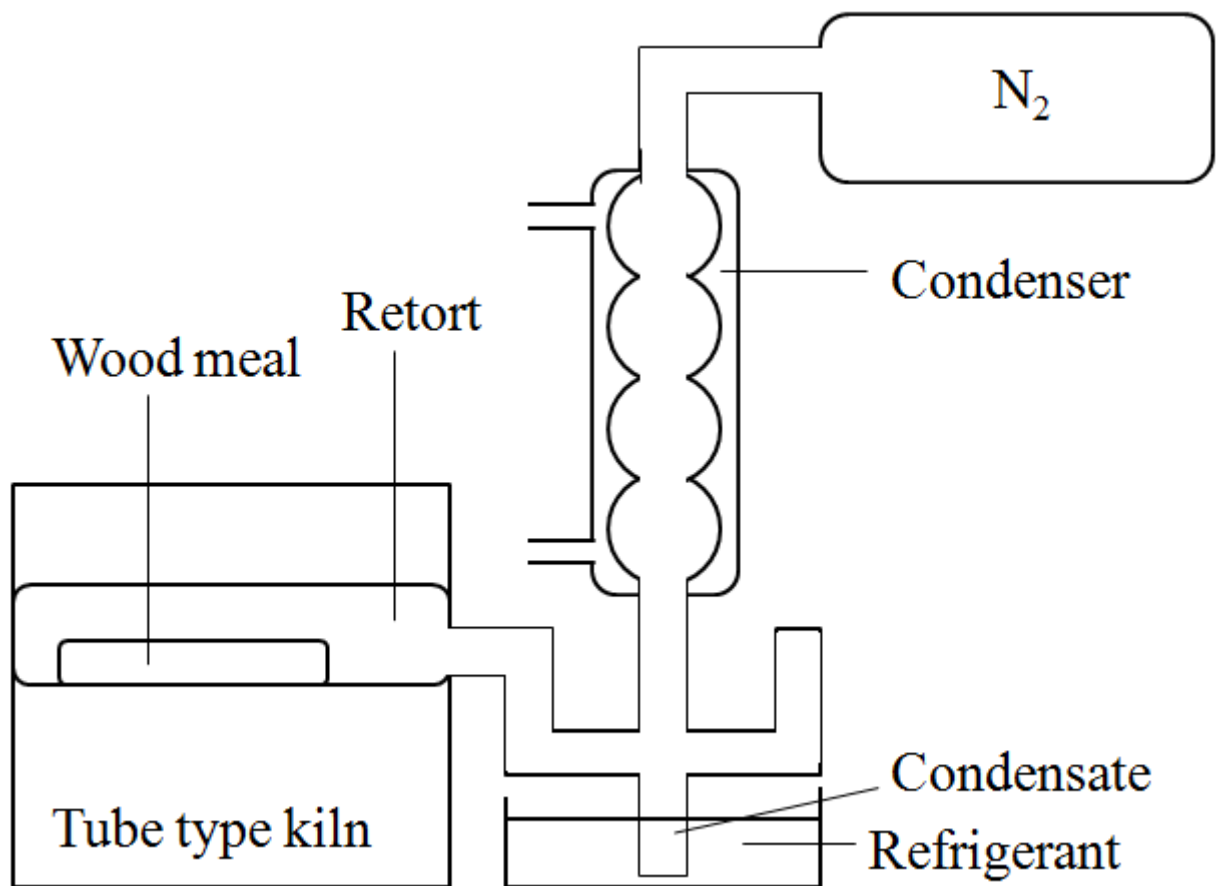


Fig. 2-1 Tube type kiln.

Fig. 2-1 の装置の、リアクターやチューブ、コンデンサーに付着した液化物は規定量のアセトンで可能な限り洗浄し回収した。回収留分およびレトルト内に残った熱分解残渣を各種分析に供した。回収留分は2層に分離し、上層（黄色透明）の上澄み(supernatant)と下層（不透明黒色）に沈降するオイル状の tar とに分かれたが、これらはアセトンを用いて均一な区分とし、分析に供した。

熱分解条件は Fig. 2-2 のとおりである。すなわち、I=1°C/min、II=3.5°C/min、III=8°C/min、IV=10°C/min、V=17.5°C/min と 5 種類の異なる昇温速度で 600°C まで昇温し 45 分間保持という条件と、V=3.5°C/min で 350°C まで昇温し、45 分間保持という条件での熱分解を行った。

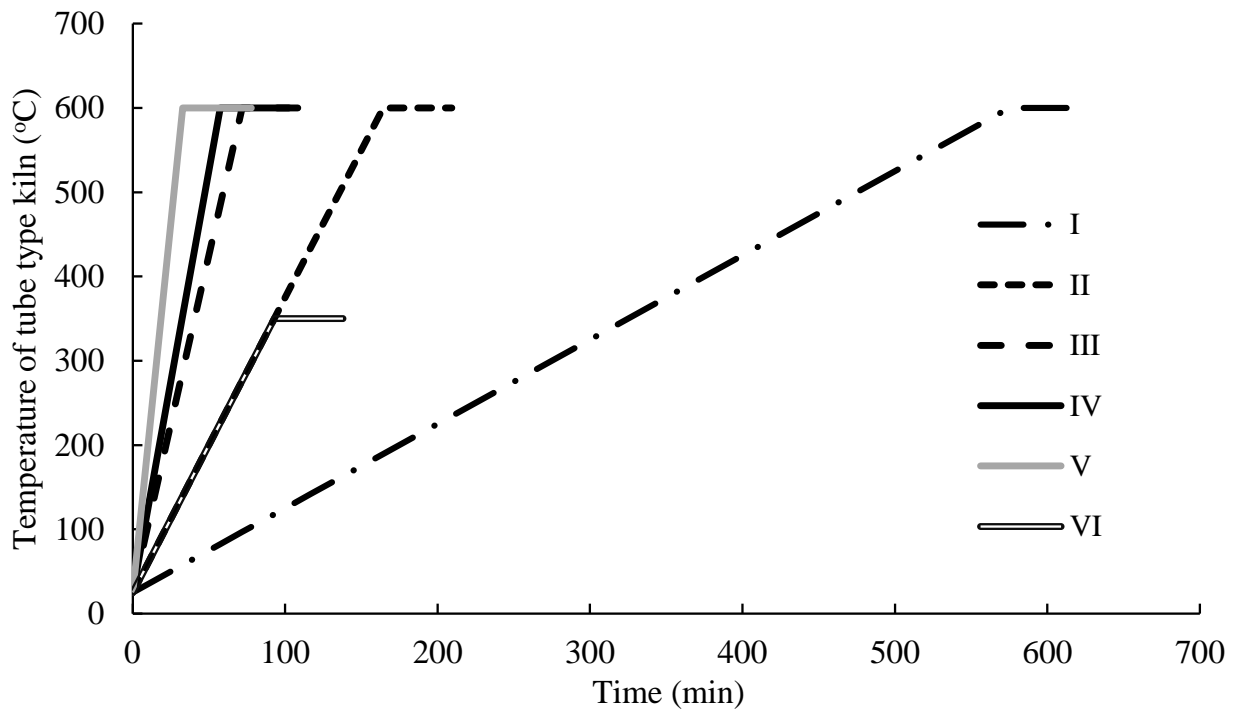


Fig. 2-2 Heating condition of pyrolysis.

Note : Heating rates up to 600°C were 1°C/min (I), 3.5°C/min (II), 8°C/min (III), 10°C/min (IV), and, 17.5°C/min (V). The rate up to 350°C was 3.5°C/min (VI).

2.2 回収留分中の低分子熱分解生成物の同定と定量

回収留分中の低分子熱分解生成物の同定については、得られた回収留分をただちにアセトンで 20 ml にメスアップした均一なものを、GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry) 分析によって行った。クロマトグラムで大きいピークから順に、ライブラリの比較と標品とのスパイクテストを実施して同定した。標品のイオンフラグメンテーションパターンと保持時間の一致により同定した成分を本研究における主要同定成分とした。スパイクテストの一例を Fig. 2-3 に、全てのスパイクテスト結果は付録に示した。

上記の分析によって同定された成分については、GC (Gas Chromatography) 分析によって定量を行った。上記と同様に調製した回収留分のアセトン溶液 3 ml に対し、所定量の内部標準物質の入ったアセトン溶液を加えた後、アセトンで 10 ml にメスアップした。同定された成分の中にはピーク面積が微小なものも含まれていた為、内部標準には、収量の高い化合物については *p*-xylene (0.4956 mg) を、収量の低い化合物については 1,3,5-trimethylbenzene (0.0488 mg) を用いた。各成分の検量線は最低でも 5 種類の濃度の標品によって作成した。一連の分析後、インサートガラスが清浄である事を確認し、その都度洗浄した。また同一試料の GC 分析における再現性も確認した。

GC-MS 分析の分析条件を以下に示す。 GC 部装置:SHIMADZU GC-17A (島津製作所, 京都), MS 部装置 : SHIMADZU QP-5000, キャピラリーカラム:TC-FFAP (30 m× ϕ 0.25 mm 膜厚 0.25 μ m GL サイエンス, 東京), 昇温条件 : 60°C (10 min) \rightarrow 3.5°C/min \rightarrow 230°C (15 min) \rightarrow 5°C/min \rightarrow 240°C, 注入口温度 : 220°C, インターフェース温度 : 230°C, キャリヤーガス : He。

GC 分析の分析条件を以下に示す。装置 : SHIMADZU GC-17A (島津製作所, 京都), キャピラリーカラム : TC-FFAP (30 m× ϕ 0.25 mm 膜厚 0.25 μ m GL サイエンス, 東京), 昇温条件 : GC-MS と同条件, 注入口温度 : 220°C, 検出器温度 : 230°C, キャリヤーガス : He, 検出器: FID。

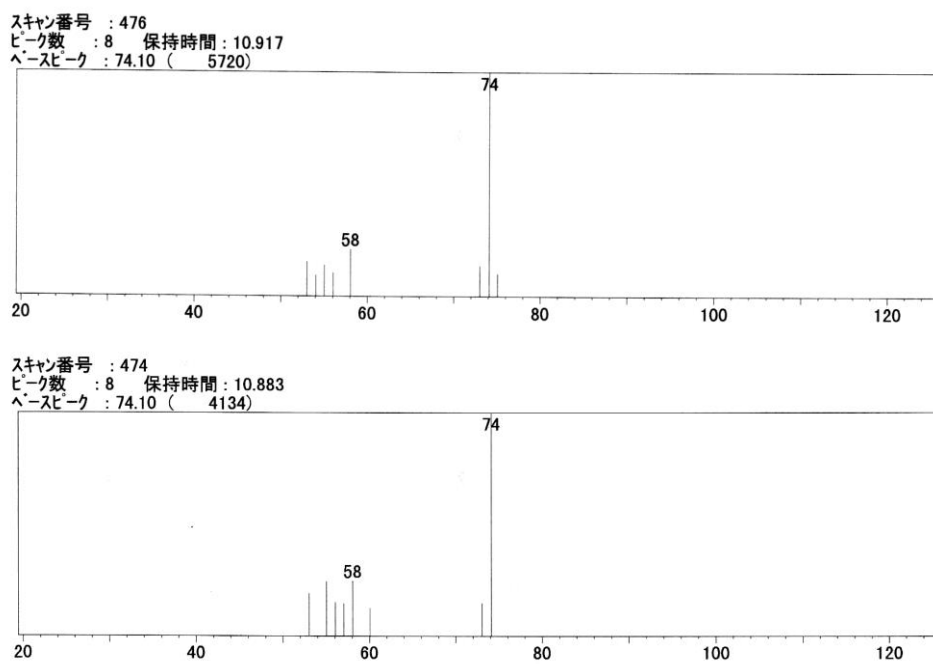


Fig. 2-3. The representative of the spiking tests.

Upper: the mass pattern of standard compounds (hydroxyacetone).

Lower: the mass pattern of the compounds in condensate.

2.3 エージングによる回収留分中の主要同定成分の変化

II の熱分解昇温条件により木粉から回収留分を得てすぐにアセトンで希釈したものと、回収留分を得てから容器を密栓し、4日間室温で静置するエージングを経てから、アセトンで希釈したものの二つについて、主要同定成分の総量を比較した。前者の試料については、直後だけでなく、6時間、8時間、22時間、4日、7日、12日経過後にも同様に定量を行い、アセトン希釈後の回収留分中の主要18成分の絶対量と、経過時間との関係を検討した。

2.4 熱分解残渣の元素分析及びTG-DTA 測定

元素分析は全自動元素分析装置 2400II (Perkin Elmer 社製) を用いた。もとの木粉および Fig. 2-2 の I~V の管状炉熱分解条件で得られた 5 種類の熱分解残渣をそれぞれ元素分析に供した。また、Fig. 2-2 の VI の管状炉熱分解条件で得られたものについては目視で黒色と茶褐色の熱分解残渣に分別し、個別に元素分析した。TG-DTA 測定は、室温から 600°C まで 20°C/min で昇温した。

3. 結果および考察

3.1 管状炉熱分解条件と各区分の重量収率

異なる熱分解条件によって得られた各区分の重量収率を Fig. 2-4 に示した。Fig. 2-4 に示されるように、木粉を 3.5°C/min で 350°C まで昇温した場合、各熱分解生成物の収率は、熱分解残渣 44.6~53.2% (平均 48.9%)、回収留分 34.5~40.8% (平均 37.7%) となった。これに対し、同昇温速度で 600°C まで昇温した場合の収率は、熱分解残渣は 27.5~32.0% (平均 29.7%) と下がり、回収留分は 41.4~49.6% (平均 45.5%) と増加した。17.5°C/min で 600°C まで昇温すると、各熱分解生成物の収率は熱分解残渣 20.8%、回収留分 46.8% となった。600°C までの昇温は 350°C までの昇温と比較して回収留分の収率が増加し、熱分解残渣の収率は逆に減少した(Fig. 2-4)。同じタイプの管状炉によるミズナラの抽出済み木粉について行った飯田の実験でも同様な傾向がみられており²⁾、350°C までの昇温で得られた回収留分の収率が 44.5% であるのに対して、550°C までの昇温での収率は 52.0% へと増加した。また熱分解残渣の収率は、600°C までの昇温で得られたものと比較すると、350°C までの昇温で得られたものの方が多かった。600°C までの昇温で得られたそれぞれの熱分解残渣の収率は、昇温速度 3.5°C/min と比較して 17.5°C/min でより減少し、それに対応して、回収留分の収率は 17.5°C/min においてわずかに上昇した (Fig. 2-4)。

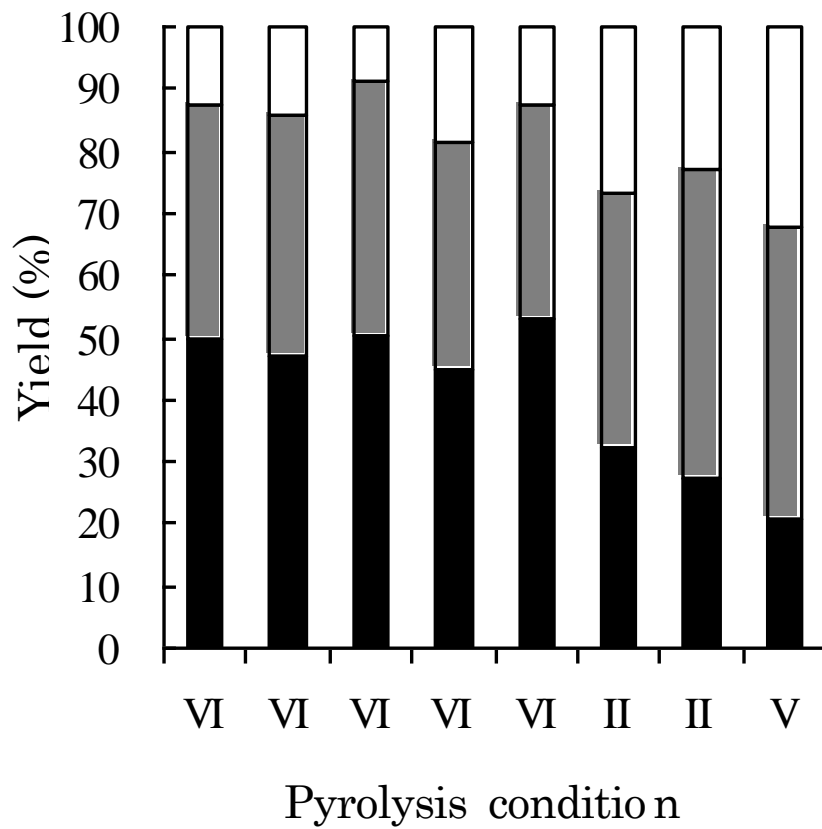


Fig. 2-4 Weight yield of pyrolysates.

□:others, ■:condensate, ■:residue.

Note : For pyrolysis condition, see Table 2-4 and Fig. 2-2.

3.2 回収留分中の低分子熱分解生成物の同定と定量

Table 2-1 に GC/MS ライブラリ推定成分と標品の一致率及び保持時間を示した。これにより同定した、回収留分中の 18 種成分の化学構造式を Fig. 2-5 に、また、これら各成分を定量する際に適用した内部標準を、GC のチャートと共に Fig. 2-6 に示した。また、Table 2-2 に同じ昇温速度の熱分解実験による元の木粉に対する同定成分の収率を示した。

野澤、里中の報告によると³⁾、ミズナラ木粉を熱分解して得られた木酢液の強酸性画分、弱酸性画分では 400°C での温度条件では 800°C での温度条件よりも同定された化合物の種類や量が多かった。一方で中性画分では 800°C での条件の方が同定された化合物の種類も量も多く、特に多様な縮合環化合物が確認された。このように、異なる温度条件では同じ化合物が同定されるとは限らないが、本研究で同定・定量された回収留分中の 18 種成分は、最高温度が 350°C 及び 600°C のいずれの昇温条件でも全て確認された。

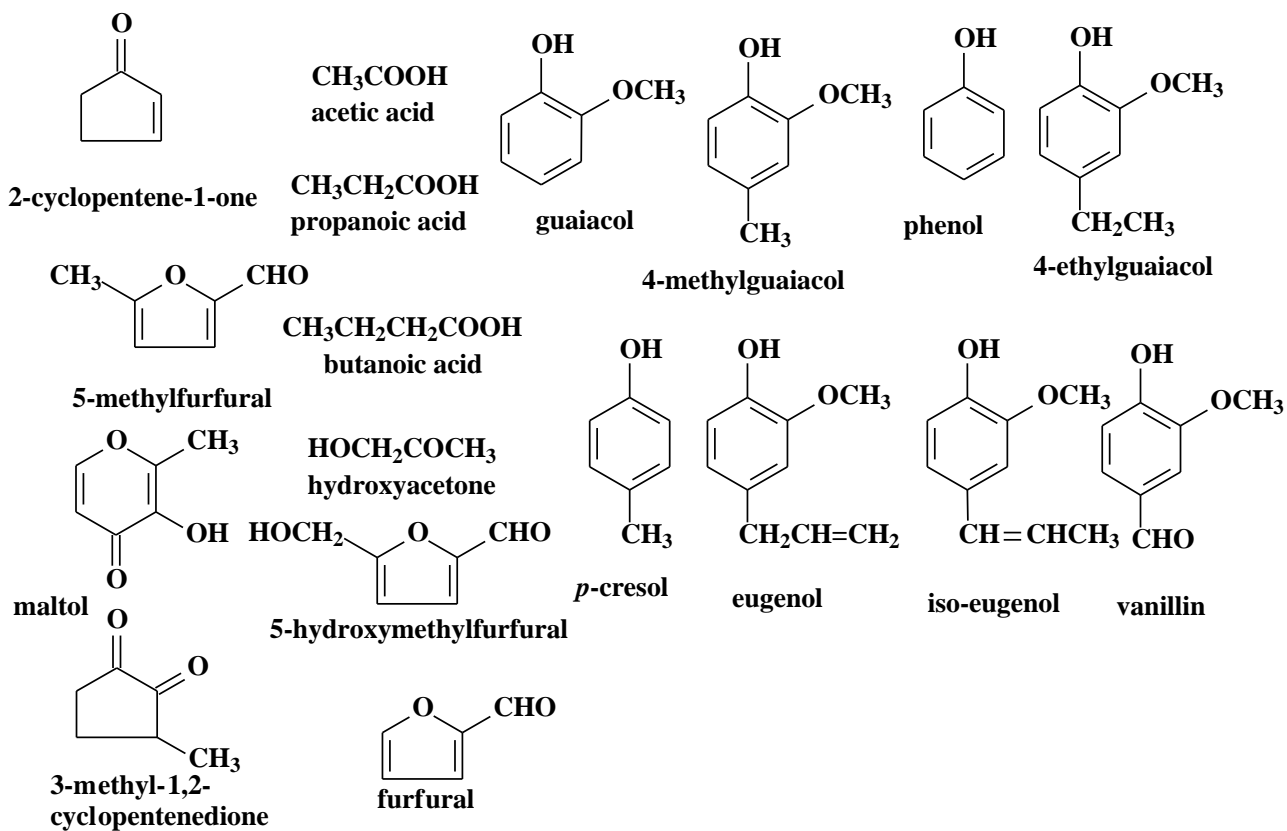


Fig. 2-5 The chemical structures of identified 18 compounds in condensate.

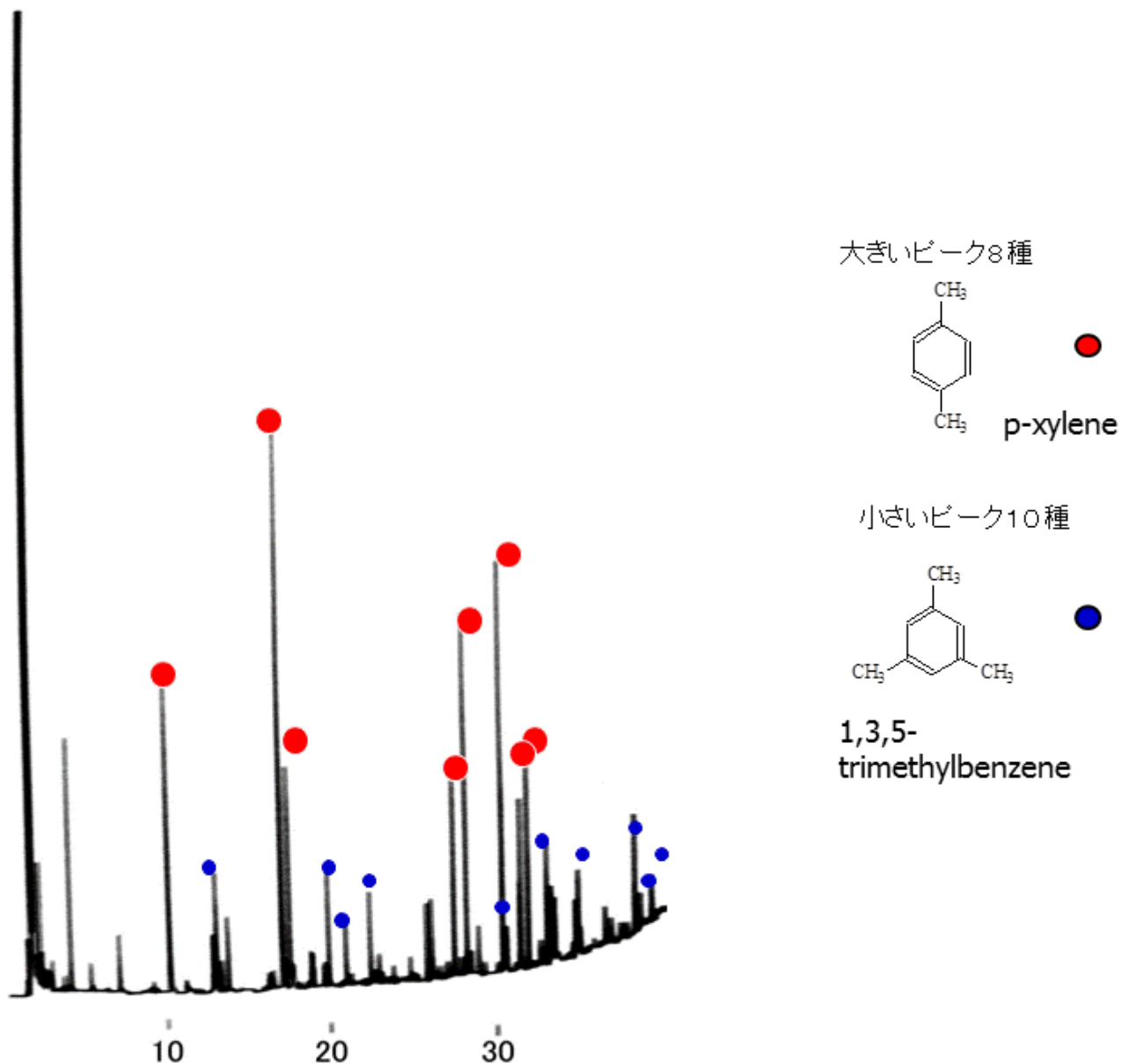


Table Pyrolysis Products Determined in this Experiment

1	hydroxy acetone ●	10	4-methylguaiacol ●
2	propanoic acid ●	11	maltol ●
3	2-cyclopenten-1-one ●	12	phenol ●
4	acetic acid ●	13	4-ethyl-2-methoxy-phenol ●
5	furfural ●	14	<i>p</i> -cresol ●
6	5-methyl-2-furancarboxaldehyde ●	15	cis- and trans isoeugenol ●
7	butanoic acid ●	16	eugenol ●
8	3-methyl-1,2-cyclopentanedione ●	17	5-hydroxymethyl-furfural ●
9	guaiacol ●	18	vanillin ●

Fig. 2-6 : The identified compounds in condensate on the GC charts.

Table 2-1. GC/MS ライブラリ推定成分と標品の一致率及び保持時間

Retention time	pyrolysis products (presumption by mass library)	Peak area	according rate with mass library
3.870	<i>p</i> -Xylen	1136	Internal standard
6.895	1,3,5-trimethylbenzen	445	Internal standard
10.017	Hydroxyacetone?	3339	86
13.208	2-cyclopenten-1-one?	257	88
16.938	Acetic acid?	4876	99
17.425	Furfural?	1375	99
20.833	Propanoic acid?	381	94
22.305	5-methyl-2-furancarboxaldehyde?	545	96
25.700	Butanoic acid?	449	84
27.358	3-methyl-1,2-cyclopentanedione?	1126	95
28.100	2-methoxy-phenol?	1902	95
30.217	4-methylguaiacol?	2142	96
30.475	Maltol?	361	87
31.288	Phenol?	1286	93
31.743	4-ethyl-2-methoxy-phenol?	1150	89
32.852	4-methyl-phenol? 4-methoxy-phenol	737	86
34.813	2-methoxy-4-(2-propenyl)-phenol?	200	91
38.947	2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol?	269	93
40.813	5-Hydroxymethyl-furfural?	404	92
41.825	5-Hydroxymethyl-furfural?	311	92
43.337	Vanillin?	423	94
45.340	Noise	13701	

Table 2-2. Yields ^{a)} of low molecular weight 18 pyrolyzates.

	Pyrolysis condition ^{b)}				Average	A fluctuation range (%) ^{c)}
	II	II	II	II		
Hydroxyacetone	0.364	0.859	0.374	1.100	0.674	45.2
Acetic acid	0.935	2.137	1.006	2.466	1.636	40.7
Furfural	0.151	0.355	0.142	0.423	0.268	45.3
3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	0.066	0.063	0.057	0.161	0.087	43.0
Guaiacol	0.048	0.139	0.045	0.196	0.107	56.5
4-Methylguaiacol	0.040	0.110	0.038	0.192	0.095	59.0
Phenol	0.097	0.118	0.095	0.095	0.101	8.0
4-Ethylguaiacol	0.023	0.052	0.023	0.097	0.049	53.0
2-Cyclopenten-1-one	0.024	0.040	0.024	0.042	0.032	26.5
Propanoic acid	0.053	0.081	0.051	0.088	0.068	23.9
5-Methylfurfural	0.021	0.034	0.025	0.030	0.028	17.5
Butanoic acid	0.014	0.006	0.013	0.019	0.013	26.0
Maltol	0.186	0.120	0.183	0.090	0.145	27.6
<i>p</i> -Cresol	0.024	0.015	0.051	0.027	0.029	38.3
Eugenol	0.034	0.020	0.025	0.092	0.043	58.2
Isoeugenol	0.030	0.007	0.026	0.065	0.032	50.9
5-Hydroxymethylfurfural	0.027	0.008	0.029	0.050	0.029	39.8
Vanillin	0.031	0.016	0.026	0.033	0.027	20.5

Note : a) : Weight % on oven dried wood meal sample.

b) : See Table 2-4 and Fig. 2-2.

c) : (difference between standard deviation)/Average × 100.

Table 2-2 から、同一温度条件下での再現性について、変動幅が大きかったものは Guaiacol、4-Methylguaiacol、Eugenol であった。変動幅が小さかった成分は Phenol、5-Methylfurfural、Vanillin であった。同じ昇温速度の熱分解条件でも、生成した同定成分の収率は実験ごとに変動し、実験に用いた熱分解装置では熱分解を完全にコントロールして行なうことが難しいと考えられた。同定された 18 種成分が回収留分に占める割合は 9.3~10.9%、元の木粉に対する収率は 4.7~5.5% であった。

Table 2-3 に昇温速度の異なる熱分解実験による元の木粉に対する同定成分の収率を示す。Table 2-3 は異なる昇温速度がどのように各同定成分の収率に影響するかを検討したものである。Table 2-3 における同定成分中の各成分の含有率で、変動幅が大きかったものは Butanoic acid、Isoeugenol、5-Hydroxymethylfurfural、変動幅が小さかったものは Acetic acid、2-Cyclopenten-1-one、Propanoic acid であった。

Table 2-3. Yields ^{a)} of pyrolysates by rising temperature rate at I-V.

	Pyrolysis condition ^{b)}					Average	A fluctuation ^{c)} range (%)
	I	II	III	IV	V		
Hydroxyacetone	0.665	0.859	1.283	1.129	1.208	1.029	20.8
Acetic acid	2.324	2.137	2.400	2.046	2.102	2.202	5.8
Furfural	0.387	0.355	0.315	0.301	0.259	0.323	11.8
3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	0.132	0.063	0.220	0.151	0.155	0.144	26.1
Guaiacol	0.171	0.139	0.182	0.187	0.152	0.166	10.0
4-Methylguaiacol	0.144	0.110	0.183	0.197	0.156	0.158	16.3
Phenol	0.240	0.118	0.199	0.172	0.228	0.191	19.4
4-Ethylguaiacol	0.075	0.052	0.086	0.092	0.068	0.075	15.5
2-Cyclopenten-1-one	0.046	0.040	0.037	0.047	0.043	0.042	7.9
Propanoic acid	0.099	0.081	0.076	0.088	0.078	0.084	8.1
5-Methylfurfural	0.045	0.034	0.030	0.028	0.034	0.034	12.2
Butanoic acid	0.025	0.006	0.016	0.016	0.013	0.015	30.0
Maltol	0.295	0.120	0.213	0.205	0.259	0.218	21.6
<i>p</i> -Cresol	0.033	0.015	0.034	0.035	0.036	0.030	21.6
Eugenol	0.060	0.020	0.075	0.078	0.065	0.060	26.3
Isoeugenol	0.035	0.007	0.040	0.049	0.047	0.035	33.7
5-Hydroxymethylfurfural	0.044	0.008	0.036	0.038	0.034	0.032	30.2
Vanillin	0.054	0.016	0.041	0.044	0.042	0.040	22.8

Note : a) : Weight % on oven dried wood meal sample.

b) : See Table 2-4 and Fig. 2-2.

c) : (difference between standard deviation)/Average × 1

3.3 熱分解残渣の炭素含有率

各熱分解条件で得られた残渣の炭素含有率の結果を Table 2-4 に示した。350°C までの昇温で得られた本来黒色の熱分解残渣においては、茶褐色に見えるものが確認された事から、この熱分解残渣については、茶褐色の残渣と黒色の残渣を目視で分けて、それぞれ元素分析に供した。その結果、茶褐色の熱分解残渣の炭素含有率(56.7%)は、元の木粉の炭素含有率(48.9%)よりは高かったものの、黒色の熱分解残渣の炭素含有率(67.5%)より低かった。この事から、350°C までの熱分解条件は回収留分を多く得るにはまだ不十分であったと推定される。

600°C までの熱分解条件において、異なる昇温条件が熱分解残渣の炭化の進み具合に与える影響の指標を得るため、TG-DTA 測定を行った。Fig. 2-7 に示すように炭素含有率の最も低い残渣の TG-DTA 測定では、明確な熱分解のピークが得られた。Table 2-4 より異なった昇温条件で得られた熱分解残渣の中で、昇温速度が 3.5°C/min で 600°C まで昇温した場合の炭素含有率をもっとも高く、89.3%であった。異なった昇温条件で得られた熱分解残渣の炭素含有率と TG-DTA 測定結果には明確な傾向が見られた。すなわち、Fig. 2-7 のように炭素含有率の高い熱分解残渣では TG-DTA 測定における明確な熱分解ピークは見られず、測定した全温度範囲（室温～600°C）にわたって、熱重量減少が緩慢に続くが、炭素含有率の低い熱分解残渣では明確な熱分解のカーブが見られた。

Table 2-4. Carbon contents of Wood meal and Residues.

pyrolysis condition			sample	Color	carbon content (%)
	max temp (°C)	heating rate (°C/min)			
-	-	-	Wood mealIII	Light brown	48.9
VI	350	3.5	Residue VIa	Brown	56.7
			Residue VIb	Black	67.5
I	600	1.0	Residue IIII	Black	87.1
II	600	3.5	Residue IIII	Black	89.3
III	600	8.0	Residue IIII	Black	87.5
IV	600	10.0	Residue IVI	Black	83.7
V	600	17.5	Residue VII	Black	85.8

Each sample was kept at the maximum temperature for 30 minutes.

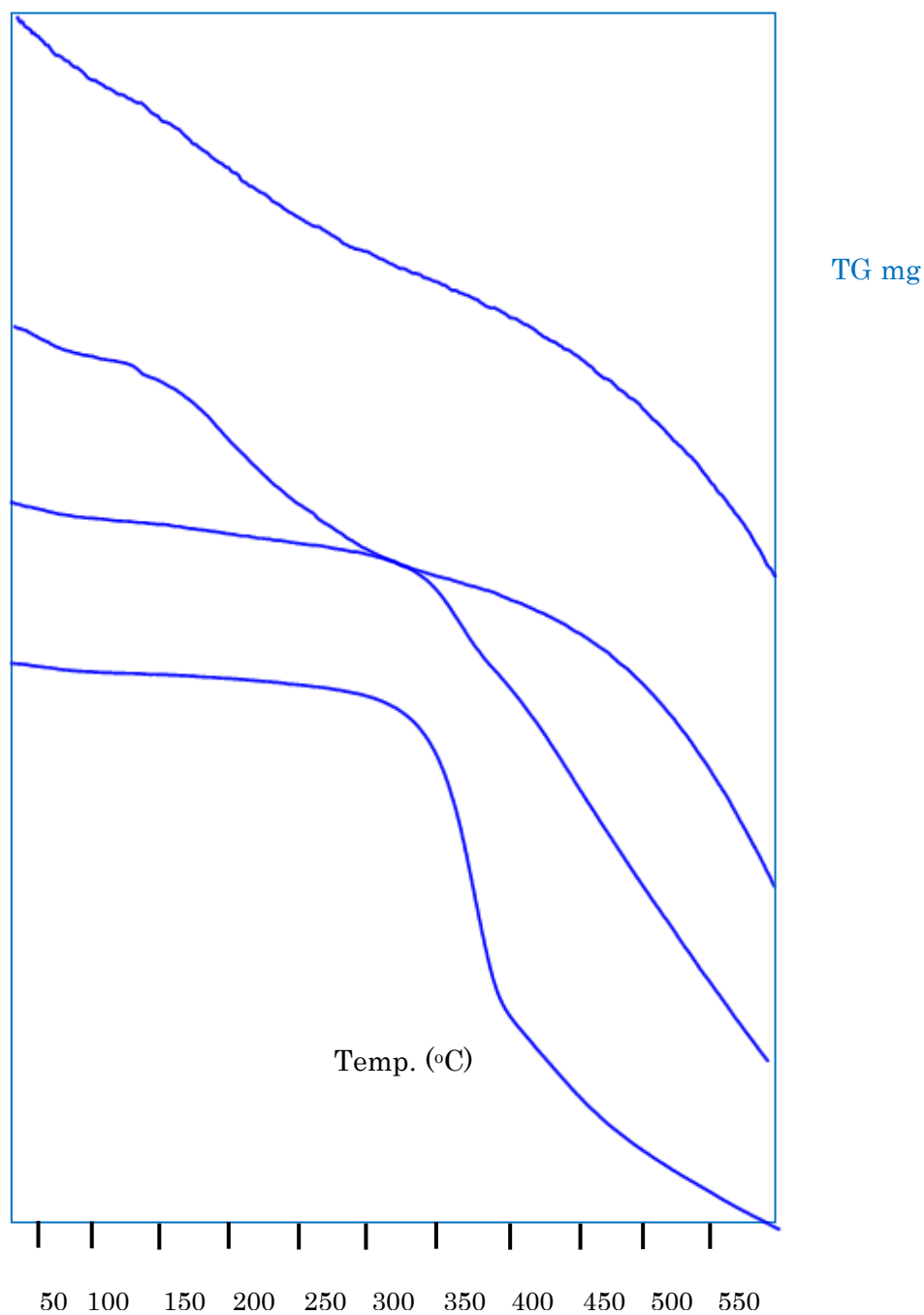


Fig. 2-7 : TG-DTA charts of the pyrolysis residues. (increasing temperature rate of TG analyses : 20°C/min)

TG carbs Upper : Carbon content 89.3%(II), 83.7%(IV), 67.5%(VI b), 56.7%(VI a).

For II, IV, VI b, and VI a : Sample name, see Table 2-4 and Fig. 2-2.

モジュール: TG/DTA
 データ名: hosokawa05
 測定日付: 2008/01/17
 サンプル名: Sample-dai05
 サンプル質量: 1.914 mg
 リファレンス名: Pt
 リファレンス質量: 1.000 mg

温度プログラム:
 Cel Cel Cel/min min s
 1* 25 600 20 0 0.5

コメント:
 オペレータ 船橋
 32 100ml/min

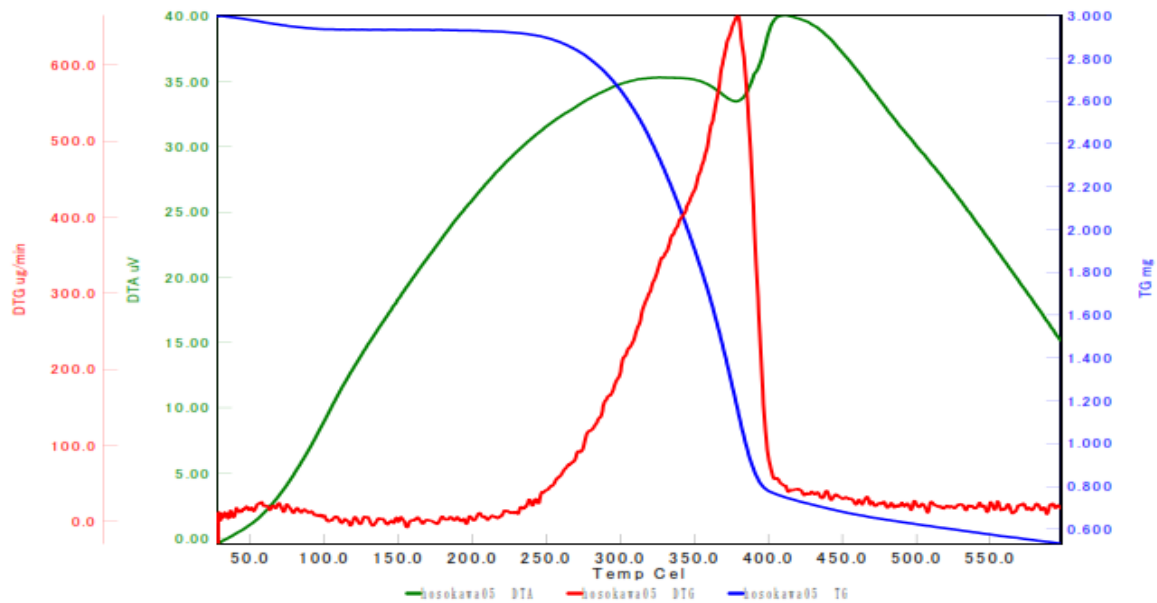


Fig. 2-8 : The row date of TG-DTA analysis of wood meal of carbon contents 48.9%

(The increasing temperature rate of pyrolysis was 3.5°C/min) (The increasing temperature rate of TG analysis : 20 °C/min)

3.4 熱分解生成物の経時変化

回収留分の水分率を $^1\text{H-NMR}$ により定量した結果、回収留分の含水率は約 60%であることが示された。定量した成分が、全回収留分に占める割合が少なかった原因追及のひとつとして、各成分の安定性を調べる **aging** 実験を行った。この実験を行うにあたっては、回収留分の採取中に、大気との接触ができる限り抑えられる装置に組みなおした。木粉から回収留分を得てすぐにアセトンで希釈したものと、回収留分を得てから容器を密栓し、4日間室温で静置する **aging** を経てから、アセトンで希釈したものの二つについて、成分量を比較した。その結果 **aging** しなかった場合と **aging** した場合には、回収留分中のおもな成分量が大きく増減していることがわかった Fig. 2-10, Fig. 2-11 の結果から、**aging** 中のみならず、木材を熱分解し、回収留分を採取している間にも、管状炉の中で、回収留分の成分は、変化を受けていることが示唆された。

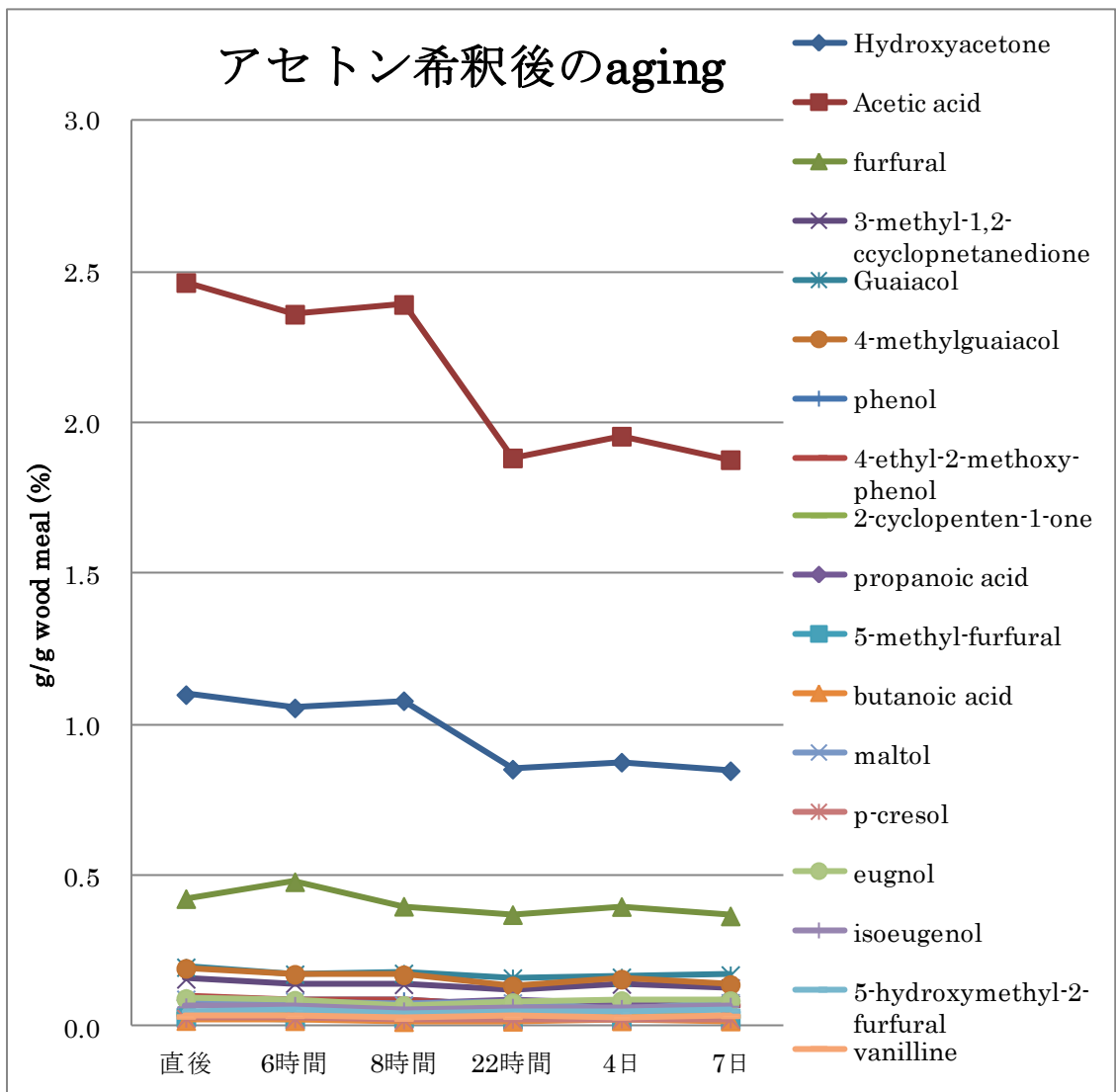


Fig. 2-9 : The relationship between aging time after melted in acetone and yield of compounds in each condensate.

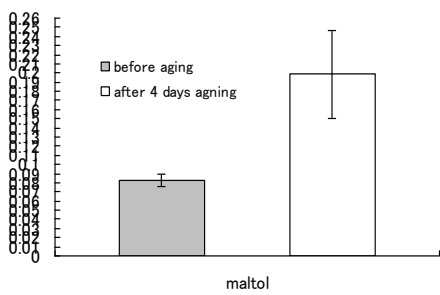
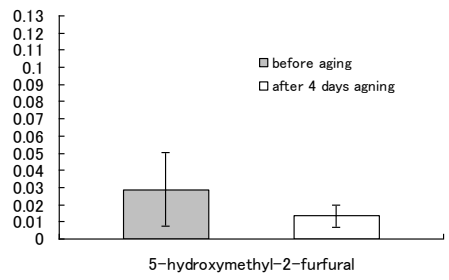
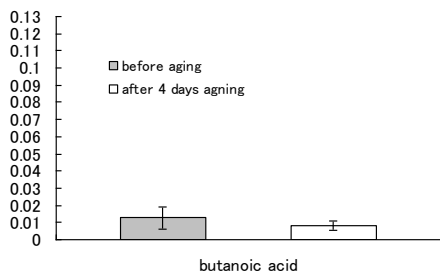
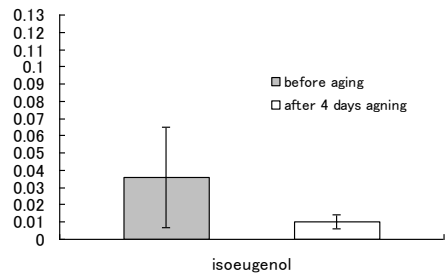
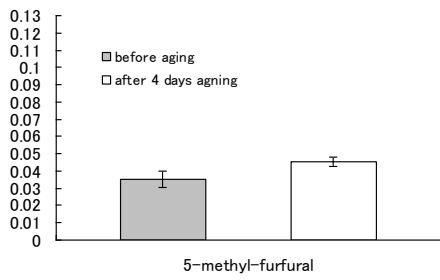
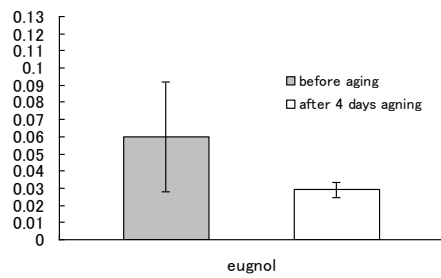
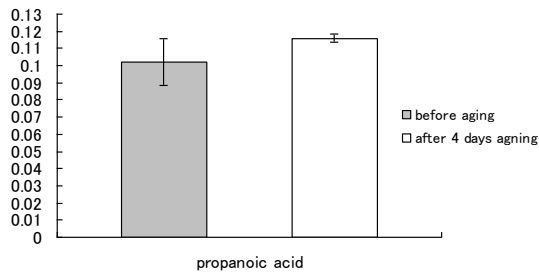
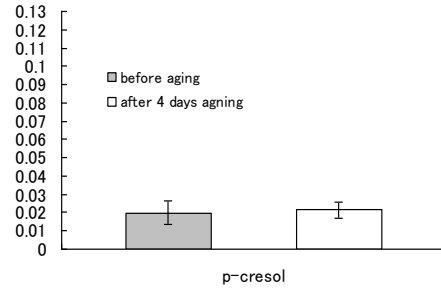
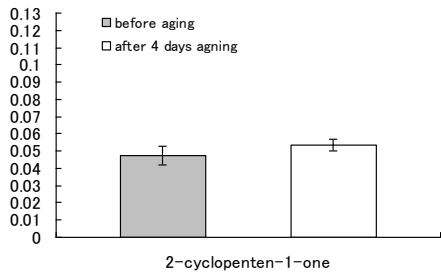


Fig. 2-10. The absolute quantity of identified 18 compounds in condensate between before and after 4days aging. (small peaks of 11 compounds in condensate in GC charts.)

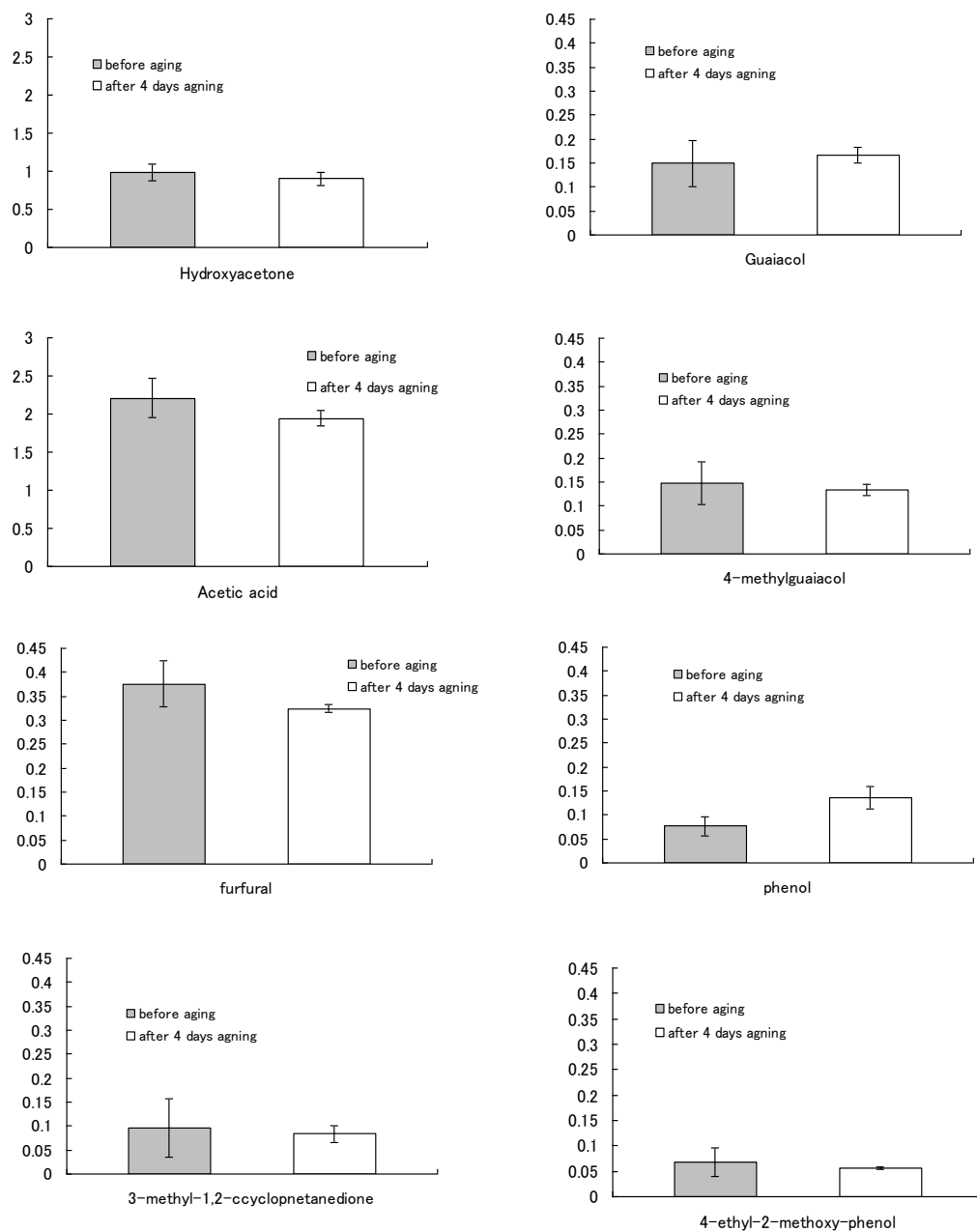


Fig. 2-11. The absolute quantity of identified 18 compounds in condensate between before and after 4days aging. (big peaks of compounds in condensate in GC charts.)

4. 結論

本研究では管状炉による熱分解条件が木粉の熱分解生成物の組成にどのように影響をあたえるかを、GC および $^1\text{H-NMR}$ 、元素分析、TG-DTA 等の測定法をもちいて、検討してきた。その際、液体状熱分解生成物は、水溶性部分とタール分に分けられるところを、アセトンにより一区分の均一な溶液として、これを「回収留分」と呼んで、試料として分析してきた。これは、回収された水溶性熱分解生成物とタール分をわけないほうが、微量な成分の定量が正確におこなえると考えたためである。しかし、木粉から約 50% の収率で得られた全回収留分に対して、GC で同定できた回収留分の合計量は約 10% と低いことが確かめられた。全回収留分のうち水分は約 60% であったから、10% と 60% を引いた残り 30% が未同定で残されている。その原因のひとつとして、30% の未同定の回収留分成分には、難揮発性の物質が含まれるために、GC/MS では検出できないという可能性が考えられた。そこで、次章では、全回収留分のうちタール分に着目しその定性的な分析を行うこととした。

また、本研究において、回収留分成分中の 18 種を同定することができた。また、それら 18 成分の内部標準法による定量方法を確立できた。

そして、18 成分の昇温速度との関係を調べ、18 成分の標準的な熱分解条件を決定した。一方で、熱分解残渣の元素分析および TG-DTA 測定をおこなうことで、昇温速度の違いによる熱分解による炭化の進み具合と、昇温速度の大小との相関を見出そうとしたが、それらには明らかな相関関係は見られなかった。だが、こうした研究の結果、 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 600°C までは昇温する方法が、非常に炭化が進み、得られる回収留分量も多くなるということがわかった。さらに、18 成分中、GC チャート上で大きなピークを示す 8 成分と小さなピークを示す 10 成分の含有量の経時変化を追うことで、回収留分の各成分の定量結果にばらつきがあることがわかった。このことから、管状炉を通る間にも、回収留分の成分は変化しうるといえる。もとの木粉のリグニンのモル数で回収留分中の芳香環をもつ同定成分のモル数を割っ

た比から、本研究の熱分解条件では、リグニンの熱分解成分が同定した回収留分において少ないことがわかった。これらの研究により、600°Cにおける、木材の熱分解生成物の定量的な分析に関する基礎的な知見を得ることができた。

5. 引用文献

- 1) S. P. Mun, C. S. Ku, S. B. Park : Physiochemical characterization of pyrolyzates produced from carbonization of lignocellulosic biomass in a batch-type mechanical kiln. *J Ind Eng Chem*, 13(1)127-132, 2007
- 2) 飯田俊平, 堀啓映子, 谷田貝光克, Gustan Pari : 木材成分の熱分解温度と木酢液の熱分解組成について. 第 54 回日本木材学会大会, 札幌, 2004.
- 3) 野澤彰夫, 里中聖一 : ミズナラの熱分解生成物. *北大演報* 39(1)163-189, 1982.

付録 1-1 飯田らによる木材熱分解生成物の成分分析結果と他の研究結果の比較

Compound	Wood vinega (Iida et al ⁹⁾)	Analytical Py of lignin (Kuroda et al ¹³⁾)	Analytical Py of lignin(Rodrigues et al ¹⁴⁾)	Analytical Py of lignin (Bocchini et al ¹⁵⁾)
Acetic acid	○	X	○	X
acethylfuran	○	X	X	X
acetobanillone	X	X	X	○
acetoguaiacone	X	○	○	X
acetosyringone	X	X	○	X
4-allyl-2,6-dimethoxyphenol	X	X	X	○
1,5-anhydro arabinofuranose	X	X	○	X

付録 1-1 つづき

Compound	Wood vinega (Iida et al ⁹⁾)	Analytical Py of lignin (Kuroda et al ¹³⁾)	Analytical Py of lignin(Rodrigues et al ¹⁴⁾)	Analytical Py of lignin (Bocchini et al ¹⁵⁾)
α -anhydro- β -D-glucopyranose	X	X	○	X
2,3-butanedione	○	X	○	X
butanoic acid	○	X	X	X
2-butenal	○	X	X	x
butyrolactone	○	X	X	X
catechol	X	○	X	X
coniferyl alcohol	X	○	○	X
coniferyl aldehyde	X	○	○	X
<i>m</i> -cresol	○	X	X	X
<i>o</i> -cresol	○	X	X	X
crotonic acid	○	X	X	X

1,4:3,6-dianhydro- α - <i>D</i> -glucopyranose	○	X	X	X
dihydroconiferyl alcohol	X	○	X	X
1,2-dihydroxyethene	X	X	○	X
1,2-dihydroxypropanal	X	X	○	X
2,3-dihydroxytoluene	X	○	X	X
1,2-dimethoxyacetophenone	X	○	X	X
3,4-dimethoxybenzaldehyde	X	○	X	X
1,2-dimethoxybenzene	X	○	X	X
1,2-dimethoxy-4-ethylbenzene	X	○	X	X
1,2-dimethoxy-4-methylbenzene	X	○	X	X

付録 1-1 つづき

Compound	Wood vinega (Iida et al ⁹⁾)	Analytical Py of lignin (Kuroda et al ¹³⁾)	Analytical Py of lignin(Rodrigues et al ¹⁴⁾)	Analytical Py of lignin (Bocchini et al ¹⁵⁾)
2,4-dimethoxyphenol	X	○	X	X
2,6-dimethylphenol	○	X	X	○
1,2-dimethoxy-4-propenylbenzene	X	○	X	X
3-(3,4-dimethoxyphenyl)propan-1-ol	X	○	X	X
2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol	○	X	X	X
1,2-dimethoxy-4-propylbenzene	X	○	X	X
1,2-dimethoxy-4-vinylbenzene	X	○	X	X
dyhydro-methyl-furanone	X	X	○	X
ethanol	○	X	X	X
3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	○	X	X	X
4-ethyl-6-methylguaiacol	X	○	X	X
4-ethyl-2-methoxyphenol	○	○	○	X

4-ethylphenol	X	X	X	
eugenol	O	O	O	O
furaldehyde-(3)	X	X	O	X
furfural	O	X	X	X
2-furfural	X	X	O	X
2(5H)-furanone	O	X	O	X
furan-(2h)-3-one	X	X	O	X
furfuryl alcohol	O	X	X	X
guaiacol	O	O	O	O
guaiacyl acetone	X	X	O	X
heptanal	O	X	X	X
2,5-hexanedione	O	X	X	X

付録 1-1 つづき

Compound	Wood vinega (Iida et al ⁹⁾)	Analytical Py of lignin (Kuroda et al ¹³⁾)	Analytical Py of lignin(Rodri gues et al ¹⁴⁾)	Analytical Py of lignin (Bocchini et al ¹⁵⁾)
hexanoic acid	○	X	X	X
homosyringaldehyde	X	X	○	X
homovanillin	X	X	○	X
hydroxyacetaldehyde	X	X	○	X
hydroxyacetone	○	X	○	X
3-hydroxy-2-butanone	○	X	X	X
2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	○	X	X	X
4-hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-one	X	X	○	X
2-hydroxy-3-methylcyclopenten-1-one	○	X	X	X
5-hydroxymethyl-2-furaldehyde	X	X	○	X

5-(hydroxymethyl)-furfural	○	X	X	X
2-hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one	X	X	○	X
2-hydroxy-oxobutanal-(3)	X	X	○	X
2-hydroxy-3-oxobutanal	X	X	○	X
3-hydroxypropanal	X	X	○	X
isoeugenol	X	○	○	X
levoglucosan	○	X	○	X
levulinic acid	○	X	X	X
maltol	○	X	X	X
β -d mannopiranos	X	X	○	X
2-methoxy-4-propylphenol	○	X	X	X
4-methylcatechol	X	○	X	X
methyl coniferyl aldehyde	X	○	X	X

付録 1-1 つづき

Compound	Wood vinega (Iida et al ⁹⁾)	Analytical Py of lignin (Kuroda et al ¹³⁾)	Analytical Py of lignin(Rodrigues et al ¹⁴⁾)	Analytical Py of lignin (Bocchini et al ¹⁵⁾)
3-methyl-1,2-cyclohexanedione	○	X	X	X
3-methylfuran	X	X	○	X
3-methylfuran-(5H)-2-one	X	X	○	X
5-methyl-2(5H)-furanone	○	X	X	X
5-methyl-furfural	○	X	X	X
4-methylguaiacol	X	○	○	○
6-methylguaiacol	X	○	X	X
2-methylphenol	X	X	X	○
2-methyl-propanoic acid	○	X	X	X
4-methyl syringol	X	X	○	X
2,3-pentanedione	○	X	X	X
pentanoic acid	○	X	X	X

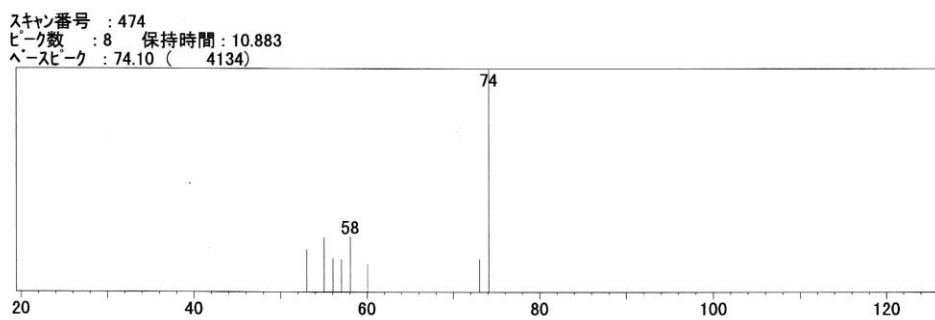
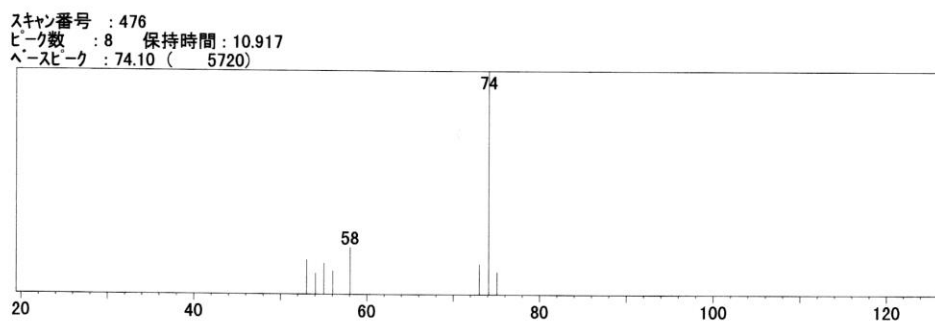
4-pentenoic acid	○	X	X	X
phenol	○	X	X	X
propanoic acid	○	X	X	X
2-propen-1-ol	○	X	X	X
4-propenyl syringol	X	X	○	X
4-propylguaiacol	X	○	X	X
Syringol	○	X	○	X
syringaldehyde	X	X	○	○
tetrahydrofurfuryl alcohol	○	X	X	X
Vanillin	○	○	○	○
4-vinylguaiacol	X	○	○	X

付録 1-2

The representatives of the spiking tests.

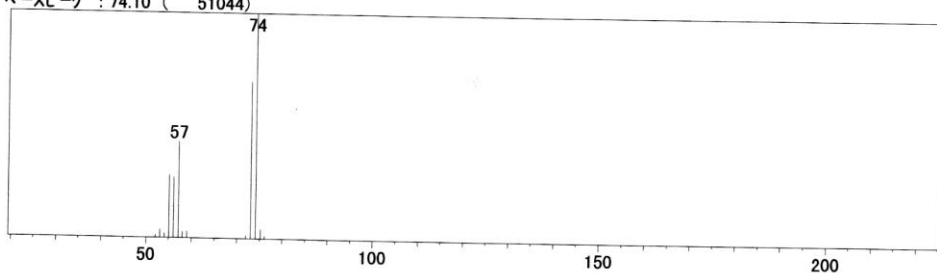
Upper: the mass pattern of standard compounds .

Lower: the mass pattern of the compounds in condensate.

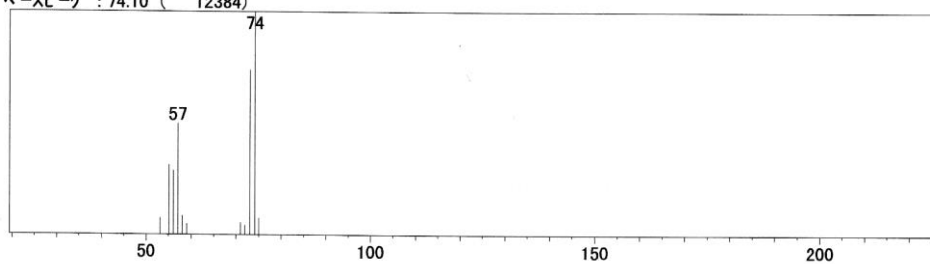


付録 1-2-1 hydroxyacetone

スキャン番号 : 1030
ピーク数 : 13 保持時間 : 20.150
ベースピーク : 74.10 (51044)

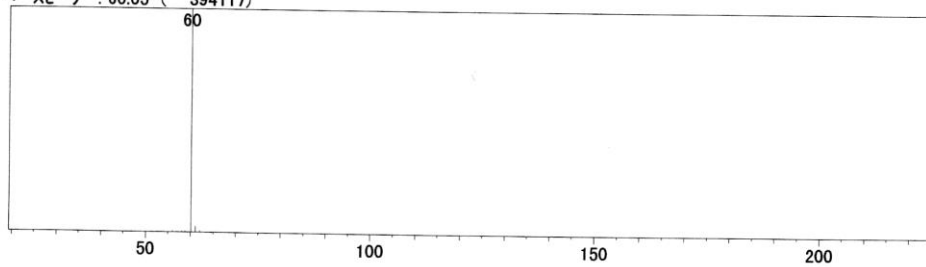


スキャン番号 : 1030
ピーク数 : 11 保持時間 : 20.150
ベースピーク : 74.10 (12384)

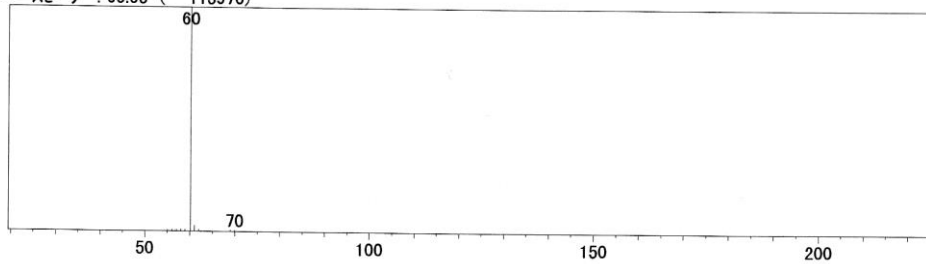


付録 1-2-2 Propanoic acid

スキャン番号 : 860
ピーク数 : 7 保持時間 : 17.317
ベースピーク : 60.05 (394117)

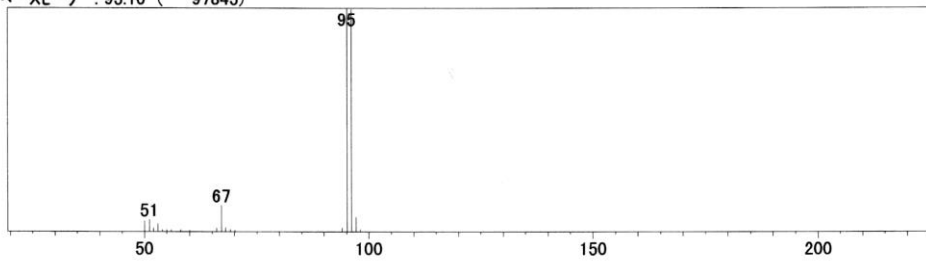


スキャン番号 : 864
ピーク数 : 10 保持時間 : 17.383
ベースピーク : 60.05 (115970)

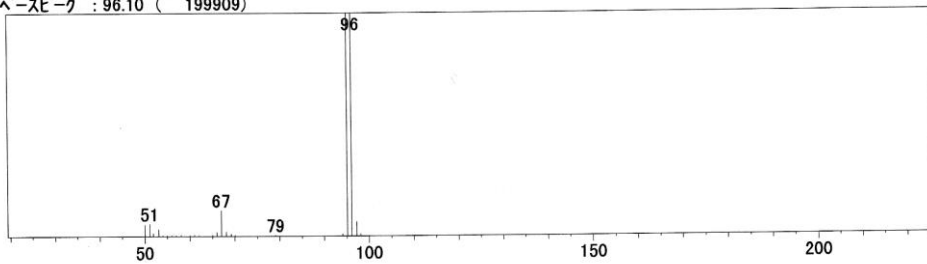


付録 1-2-3 Acetic acid

スキャン番号 : 895
ピーク数 : 19 保持時間 : 17.900
ベースピーク : 95.10 (97845)

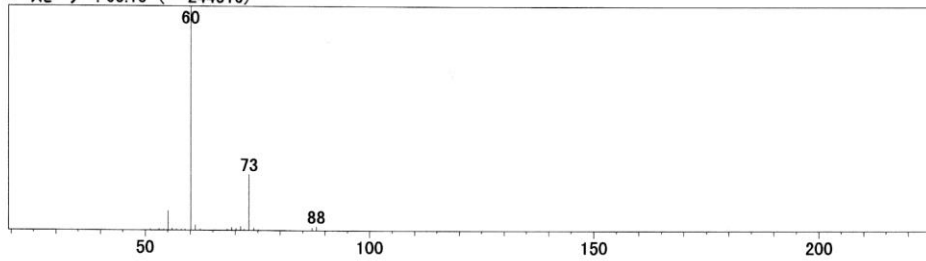


スキャン番号 : 895
ピーク数 : 24 保持時間 : 17.900
ベースピーク : 96.10 (199909)

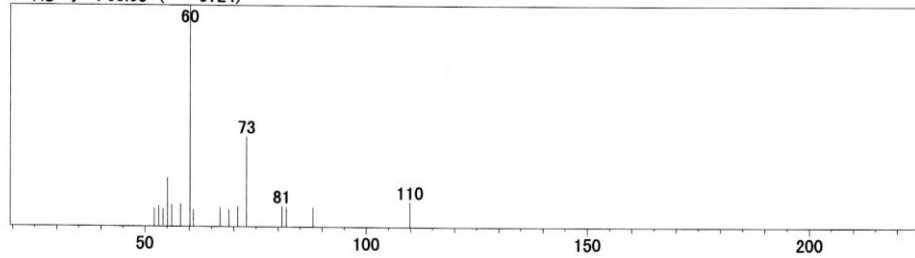


付録 1-2-4 furfural

スキャン番号 : 1183
ピーク数 : 21 保持時間 : 22.700
ベースピーク : 60.10 (244016)

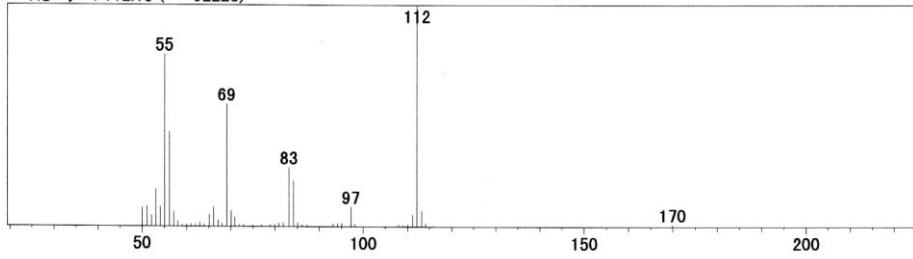


スキャン番号 : 1182
ピーク数 : 16 保持時間 : 22.683
ベースピーク : 60.05 (6724)

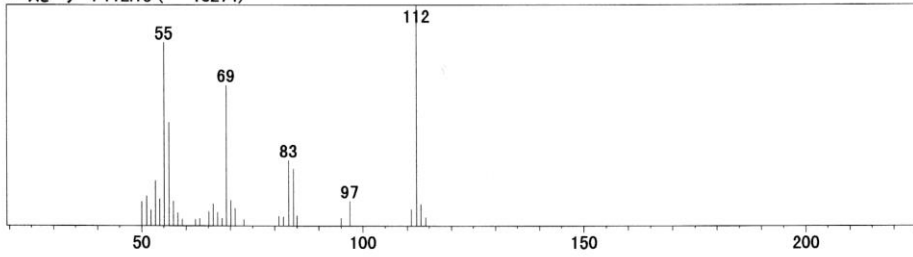


付録 1-2-5 Butanoic acid

スキャン番号 : 1496
ピーク数 : 48 保持時間 : 27.917
ベースピーク : 112.15 (92228)

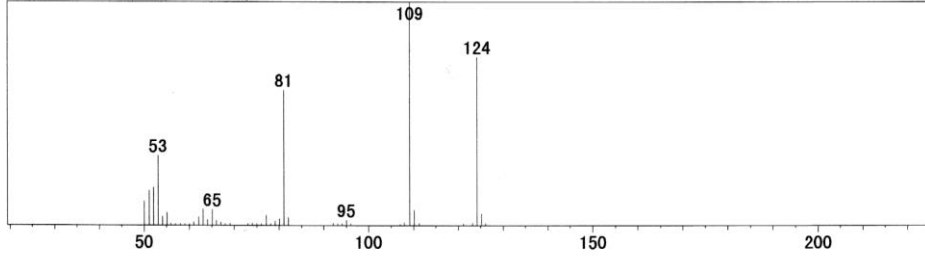


スキャン番号 : 1496
ピーク数 : 31 保持時間 : 27.917
ベースピーク : 112.15 (18274)

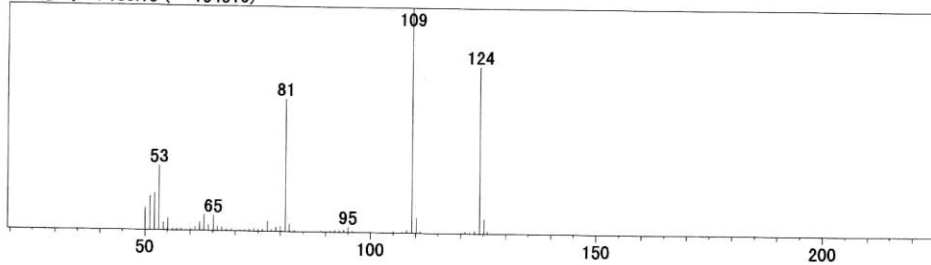


付録 1-2-6 3-methyl-1,2-cyclopentanedione

スキャン番号 : 1539
ピーク数 : 45 保持時間 : 28.633
ベースピーク : 109.15 (130675)

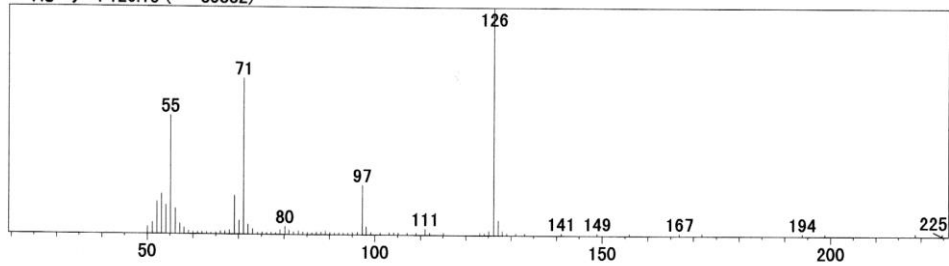


スキャン番号 : 1537
ピーク数 : 52 保持時間 : 28.600
ベースピーク : 109.15 (154516)

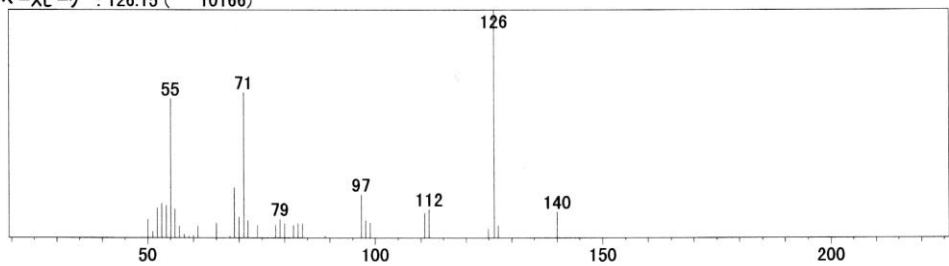


付録 1-2-7 Guaiacol

スキャン番号 : 1686
ピーク数 : 77 保持時間 : 31.083
ベースピーク : 126.15 (80332)

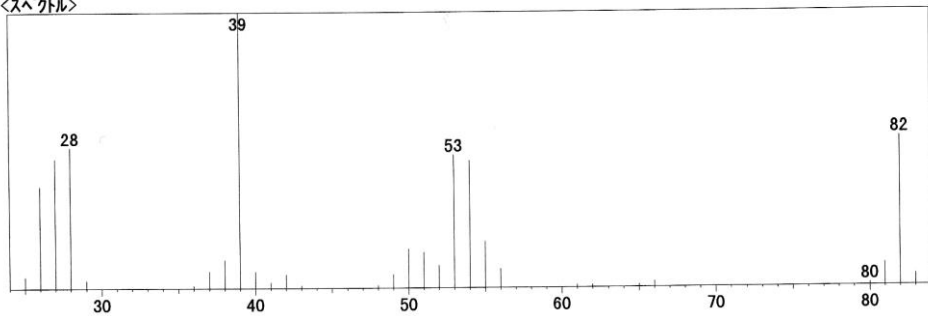


スキャン番号 : 1686 バックグラウンド : 1691
ピーク数 : 36 保持時間 : 31.083
ベースピーク : 126.15 (10166)

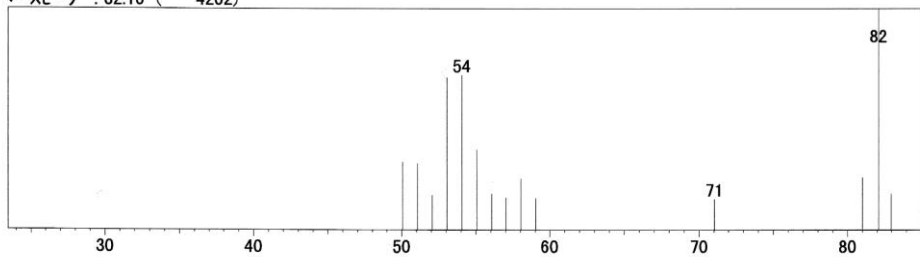


付録 1-2-8 Maltol

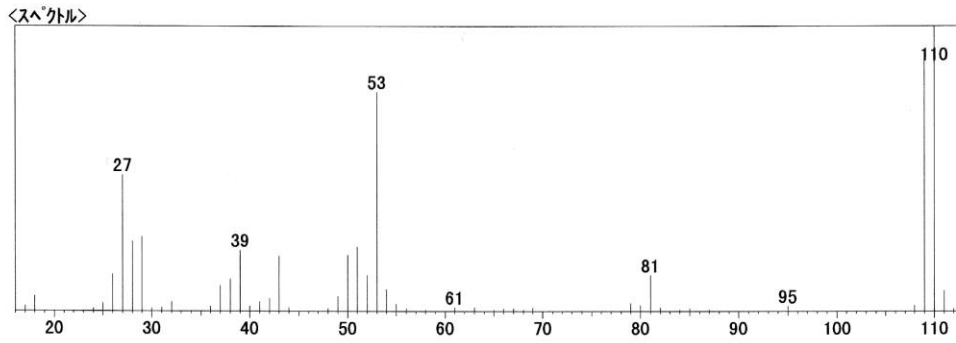
<スペクトル>



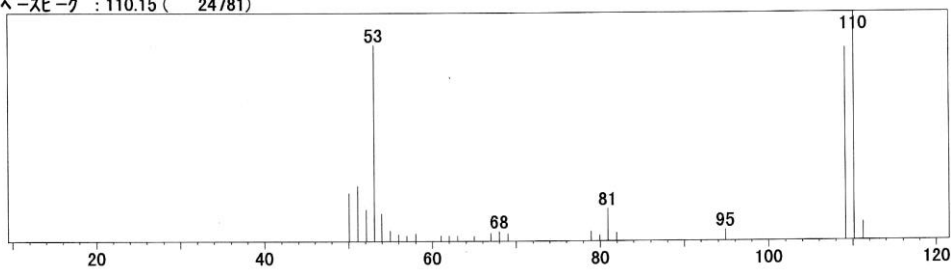
スキャン番号 : 625
ピーク数 : 14 保持時間 : 13.400
ベースピーク : 82.10 (4202)



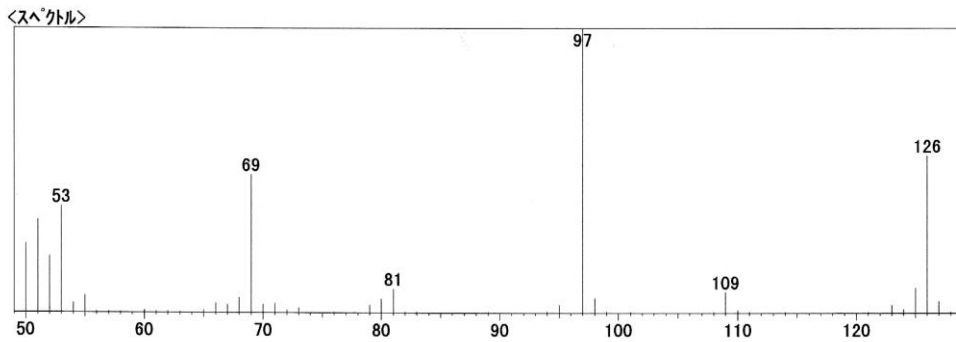
付録 1-2-9 2-Cyclopenten-1-one



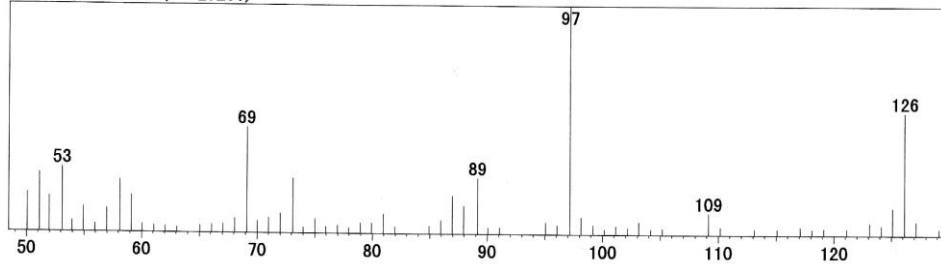
スキャン番号 : 1098
 ピーク数 : 24 保持時間 : 21.283
 ベースピーク : 110.15 (24781)



付録 1-2-10 5-Methyl-furfural

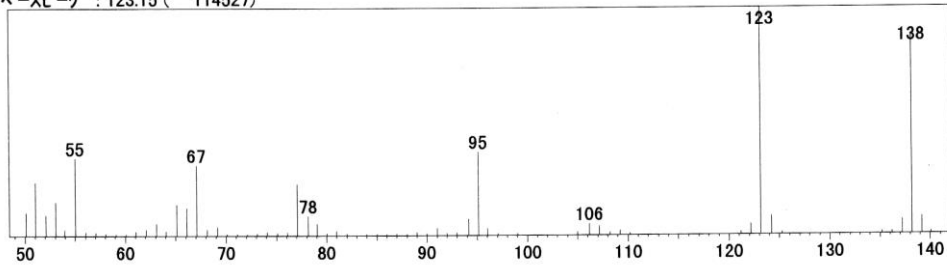


スキャン番号 : 2312
 ピーク数 : 64 保持時間 : 41.517
 ベースピーク : 97.15 (27261)

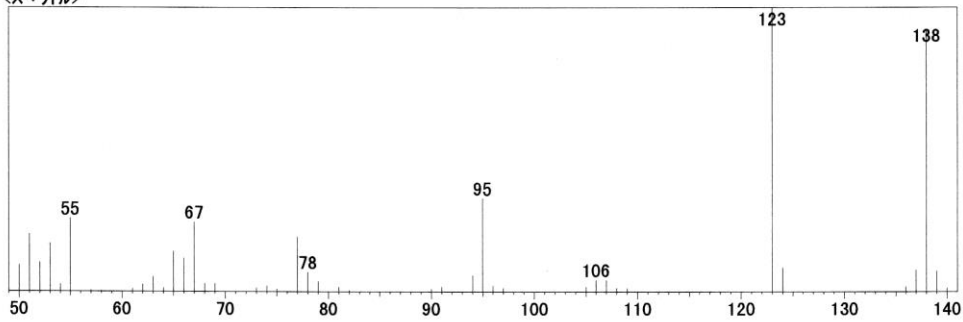


付録 1-2-11 5-Hydroxymethylfurfural

スキャン番号 : 1666
ピーク数 : 65 保持時間 : 30.750
ベースピーク : 123.15 (114527)

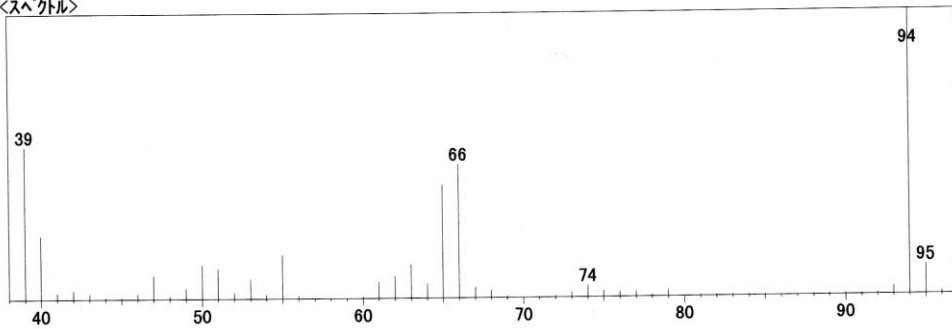


<スペクトル>

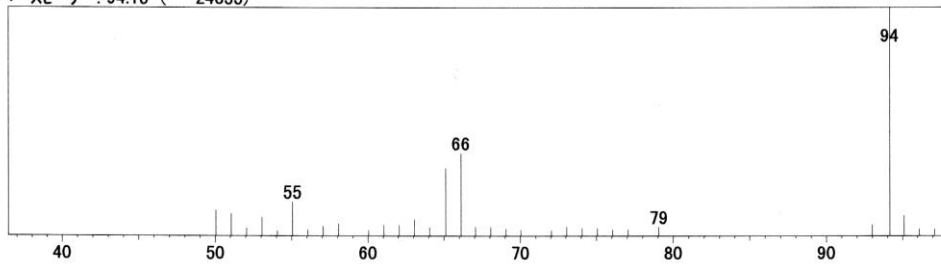


付録 1-2-12 4-Methylguaiacol

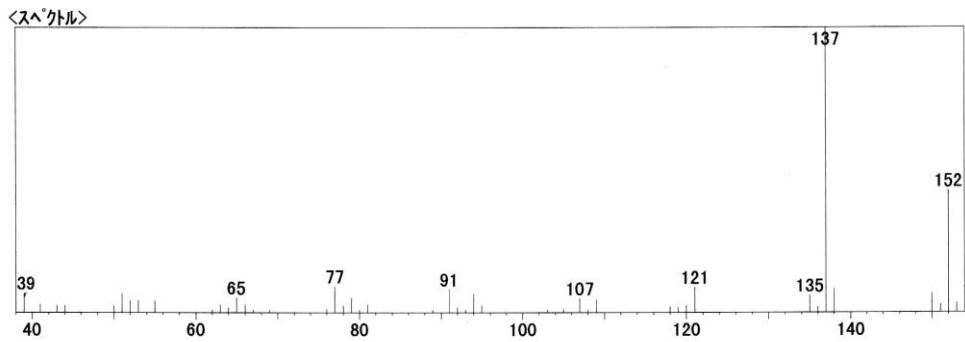
<スペクトル>



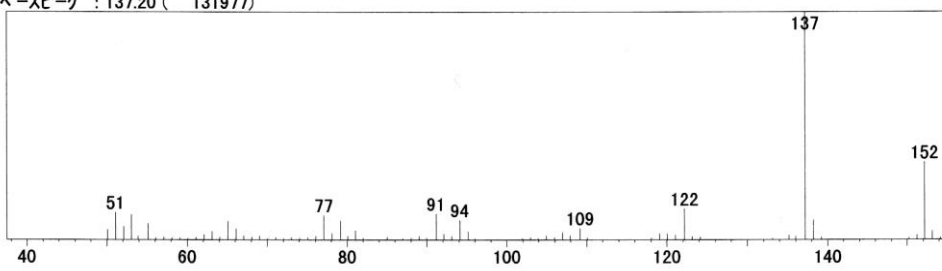
スキャン番号 : 1730
ピーク数 : 32 保持時間 : 31.817
ベースピーク : 94.15 (24355)



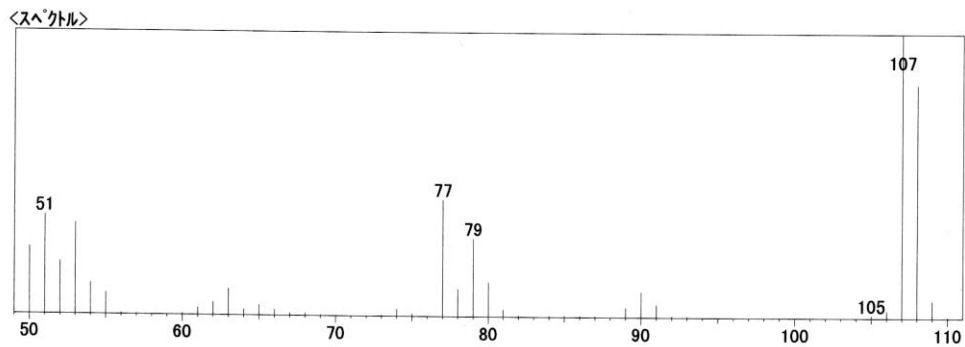
付録 1-2-13 Phenol



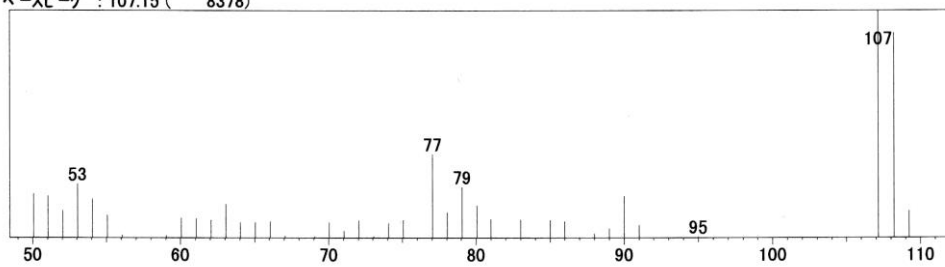
スキャン番号 : 1758
 ピーク数 : 71 保持時間 : 32.283
 ベースピーク : 137.20 (131977)



付録 1-2-14 4-Ethylguaiacol

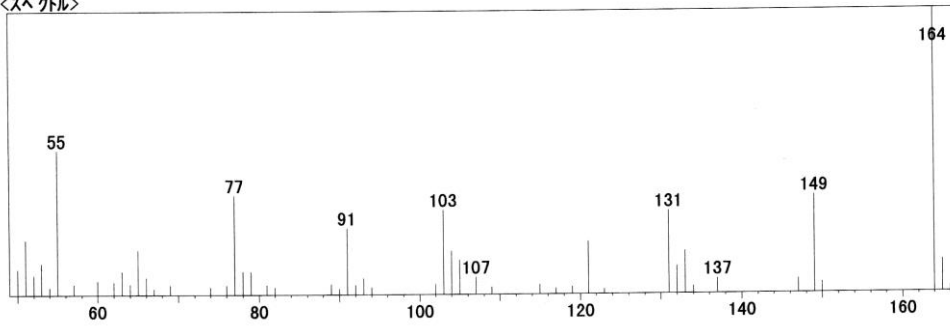


スキャン番号 : 1826 バックグラウンド : 1829
 ピーク数 : 39 保持時間 : 33.417
 ベースピーク : 107.15 (8378)

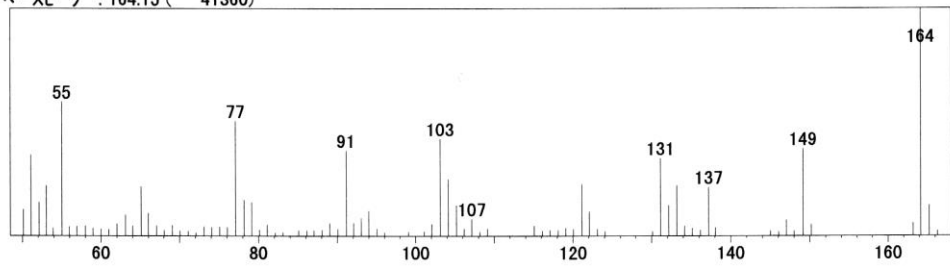


付録 1-2-15 *p*-Cresol

<スペクトル>

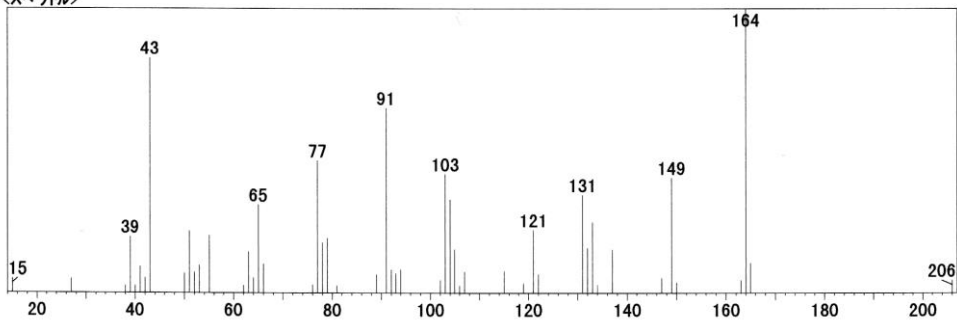


スキャン番号 : 1925
ピーク数 : 85 保持時間 : 35.067
ベースピーク : 164.15 (41360)

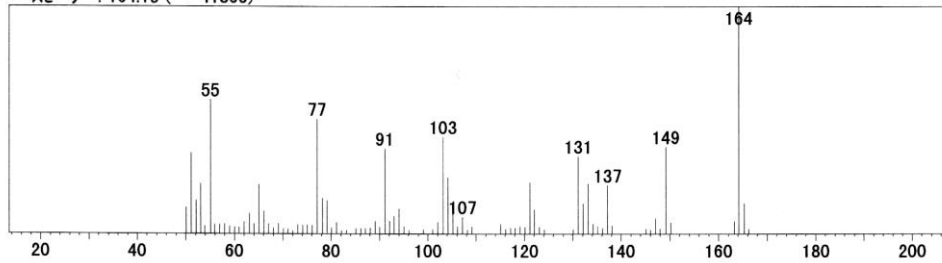


付録 1-2-16 Iso-eugenol

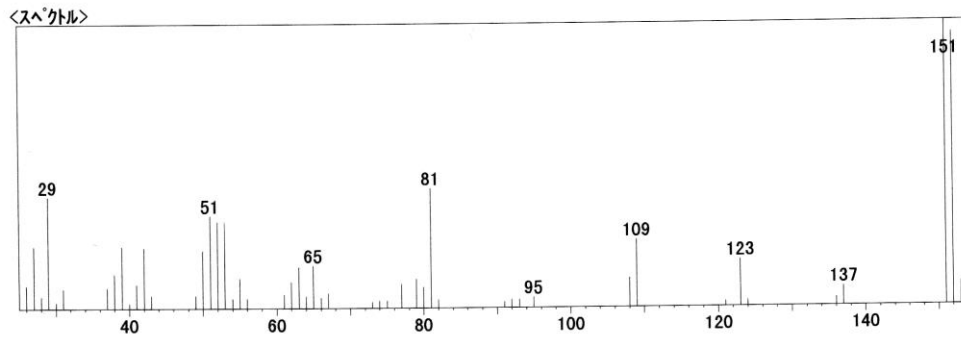
<スペクトル>



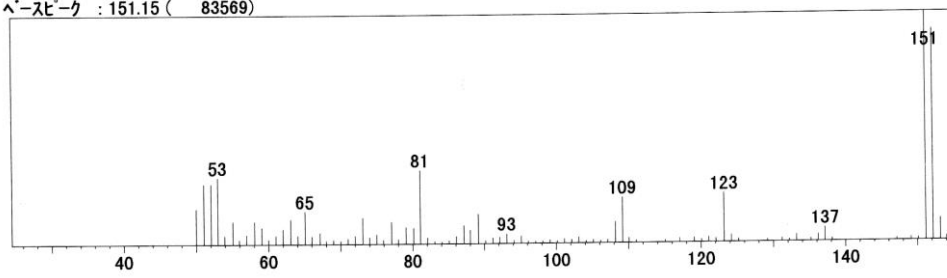
スキャン番号 : 1925
ピーク数 : 85 保持時間 : 35.067
ベースピーク : 164.15 (41360)



付録 1-2-17 Eugenol

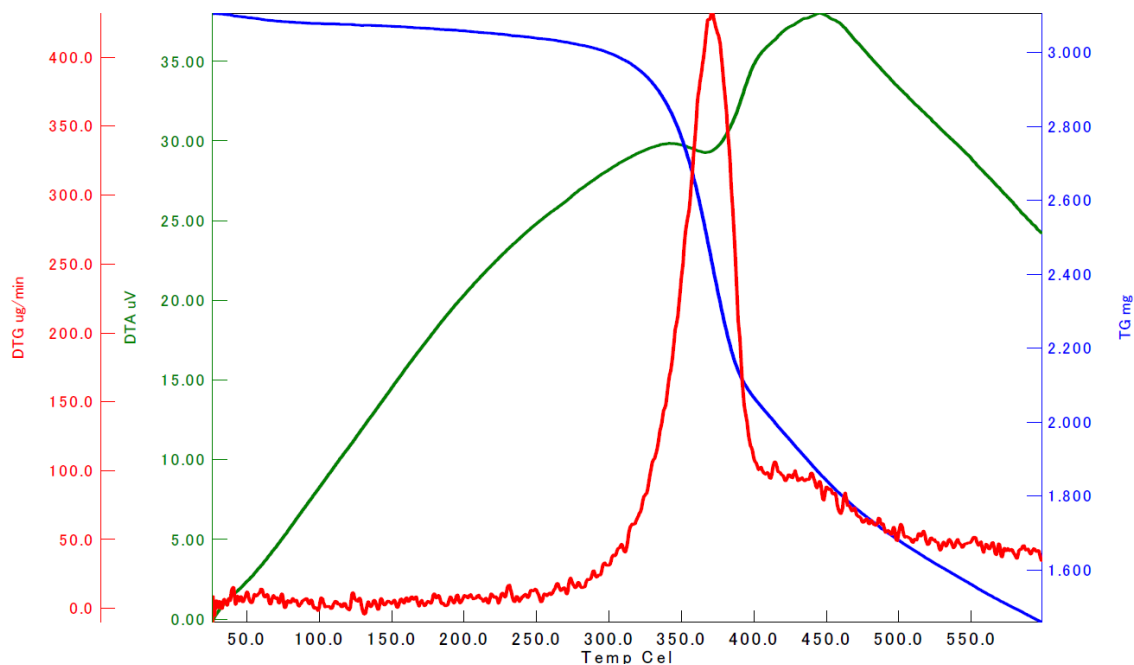


スキャン番号 : 2372
ピーク数 : 86 保持時間 : 42.517
ベースピーク : 151.15 (83569)

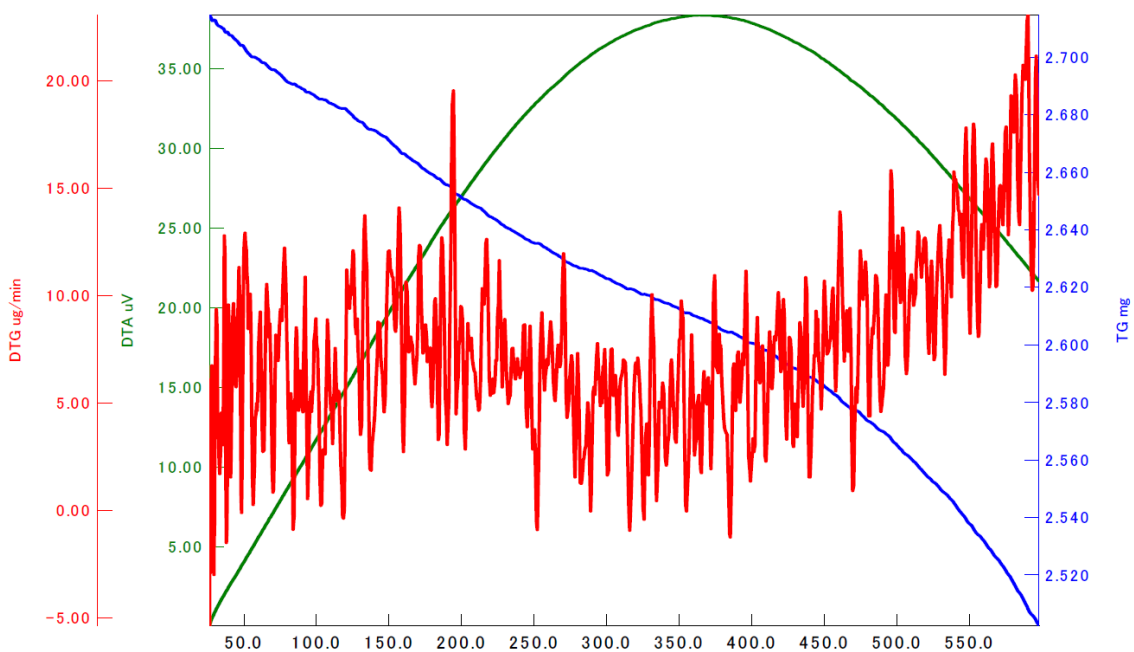


付録 1-2-18 Vanillin

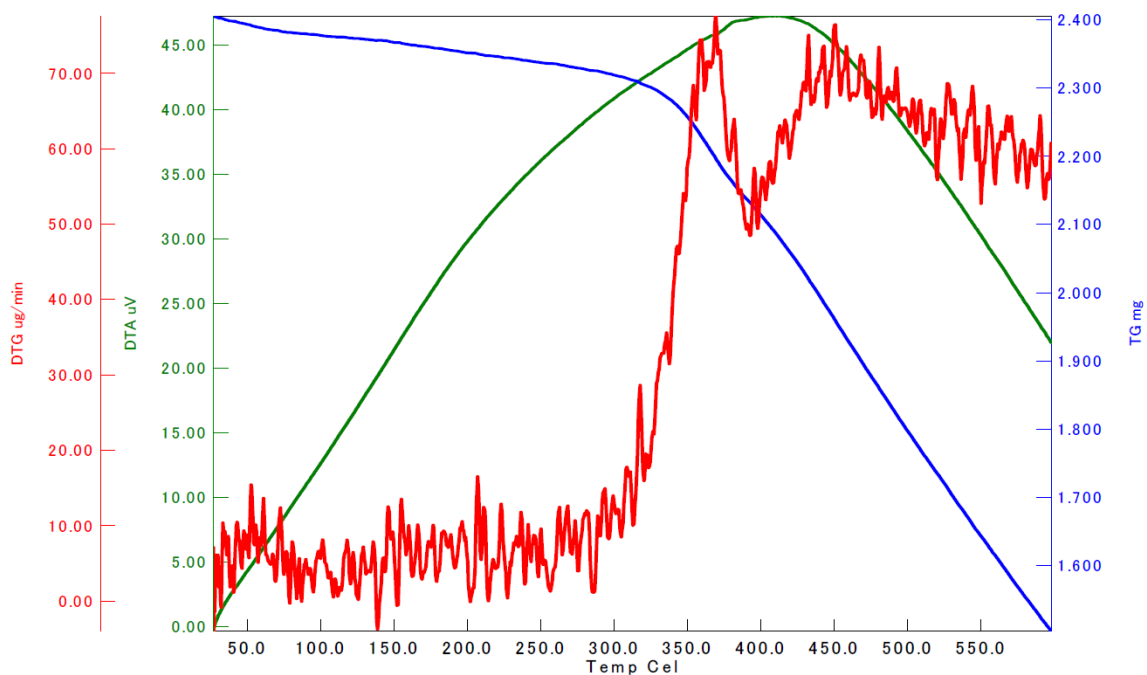
付録 1-3 The row date of TG-DTA analysis of pyrolysis residues and wood meal sample. (The increasing temperature rate of TG analysis : 20 °C/min)



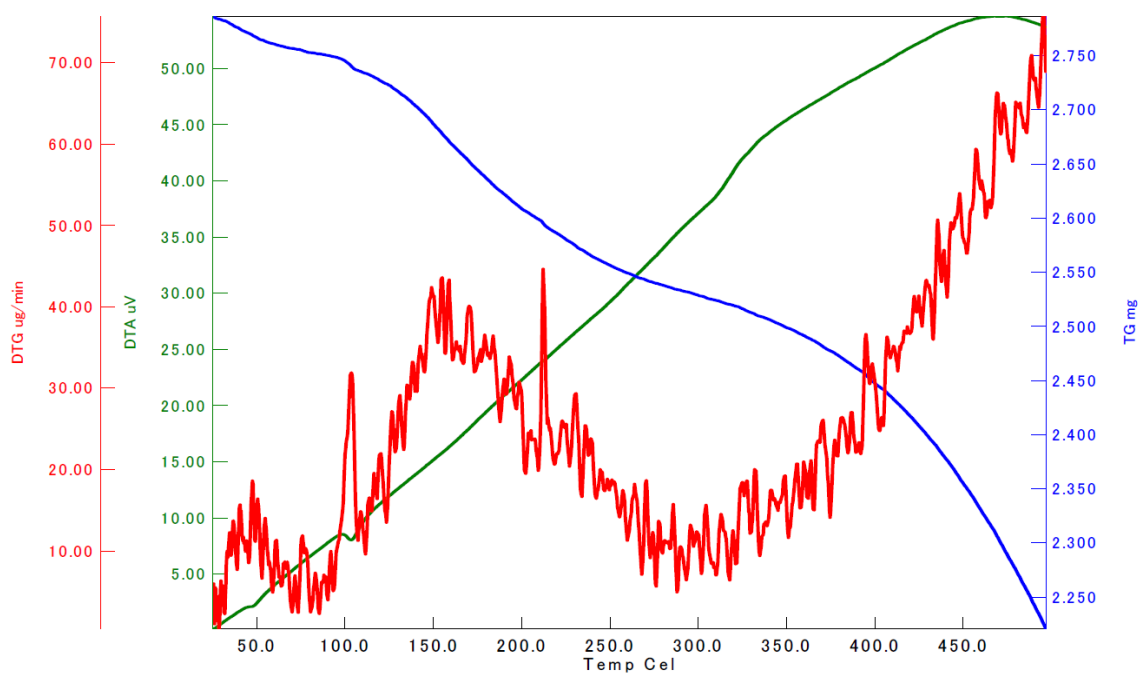
付録 1-3-1 Pyrolysis residues of carbon contents 56.71%.



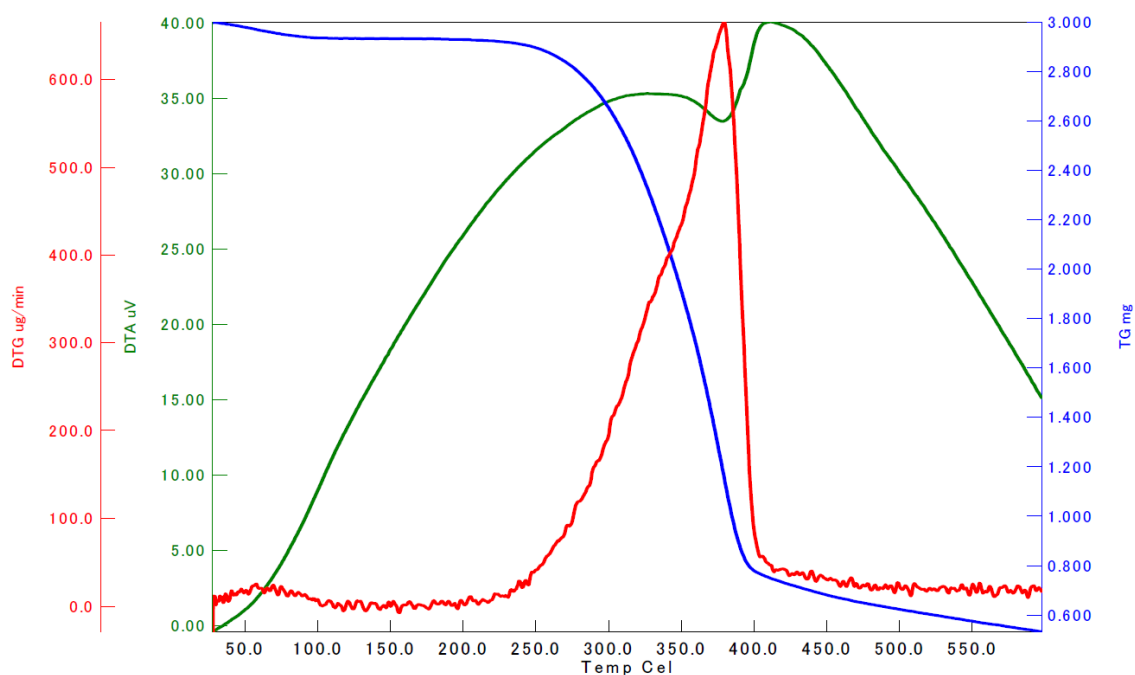
付録 1-3-2 Pyrolysis residues of carbon contents 89.29%.



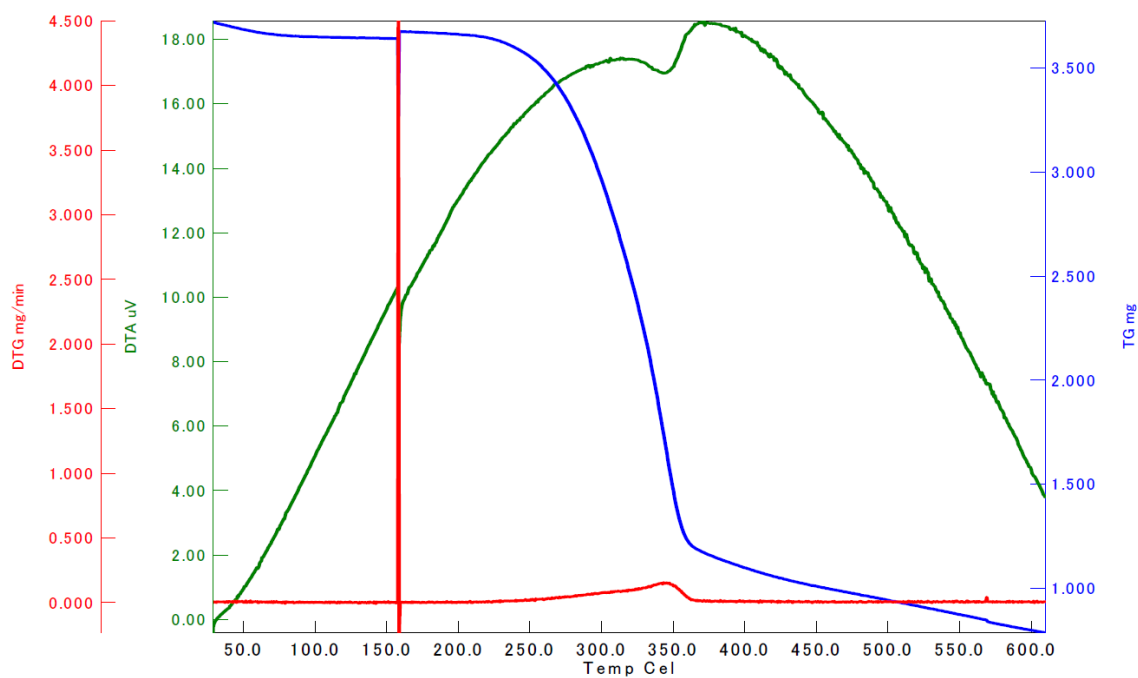
付録 1-3-3 : Pyrolysis residues of carbon contents 67.52%.



付録 1-3-4 Pyrolysis residues of carbon contents 83.67%.



付録 1-3-5 Carbon contents 48.87%.



付録 1-3-6 Carbon contents 48.87%.

第 3 章

回収留分中の未同定成分の追求

1. 緒言

前章では、管状炉熱分解装置を用いて、木粉約 4 g を 600°C まで昇温させて熱分解したところ、得られた回収留分は 50% 程度の収率であった。一方、同定成分の合計重量収率は、回収留分あたり約 10% であった。また、エージングの影響による同定成分の変動だけでは、回収留分から定量される低分子成分の総量が低い原因を説明する事が出来なかった。以上の結果から、重量ベースでは、回収留分中の約 90% がいまだ同定できていないことになる。そこで本章では、回収留分中の未同定成分を追及する事を目的とした。前章で行ったような、GC/MS 分析で同定されないような成分として、試料から生成された水分が、回収留分に含まれることが一因と考えられた。そこで、 $^1\text{H-NMR}$ による、回収留分の水分含有量の定量を検討した。

本来 tar は高分子量の難揮発性成分を含むと考えられており、tar に着目して定量を試みても、GC/MS で同定、定量される成分の、試料あたりの絶対収率の総量は 1% 程度でしかない^り。この事から、GC/MS 分析では検出されないような難揮発性物質も、回収留分中の未同定成分として疑われる。そこで全回収留分を tar と supernatant に分けて、特に tar に着目し、分析的熱分解に供し、これまでの条件では発生しなかった成分を検出する事で、その定性的な分析を行うこととした。また、重量だけでなく、出発木粉に含まれる有機炭素に基づく評価を行う事で、未同定成分は有機炭素としてどの程度含有しているのか、また回収留分中で同定された成分量が有機炭素としてどの程度かを評価した。

2. 実験

2.1 ¹H-NMR を用いた回収留分中の水分定量

以下に記す内部標準の検討及び回収留分中の水分定量は全て、JEOL 社製 500 MHz の装置を用い、¹H-NMR 分析により行った。分析条件は、積算回数 16 回、ダミーパルス 4、ケミカルシフト：水 (2.8~3.24 ppm)、DMSO (2.48~2.58 ppm)、ジオキサン (3.54~3.64 ppm) にて行った。

2.1.1 ジオキサンによる検量線の検討

スクリー管と蓋の重量を量ったものを用意し、超純水をそれぞれ、4 ml、1 ml、5 ml、1 ml、1 ml 入れ、それぞれ順に a~e と名づけた。a~e の溶液全体の重さの計算には次式の(1)を用いた。

$$(\text{溶液全体の重さ}) = (\text{加えた超純水の重量} + \text{スクリー管重量} + \text{蓋の重量}) - (\text{スクリー管と蓋の重量}) \cdots \cdots (1)$$

a から e までのスクリー管に、予めモレキュラーシーブスにより脱水したジオキサンを順に 1 ml、0.5 ml、3 ml、1 ml、2 ml とって、重量の増加を量った (Table 3-2-1 参照)。NMR サンプルチューブと蓋の重量を量ったものを用意し、250 μ l シリンジでチューブにそれぞれ Acetone-d₆ を約 0.5 ml とり、蓋をして、その合計重量を測定した。10 μ l シリンジで、スクリー管から、NMR サンプルチューブにそれぞれ試料をとり、蓋をして a~e とし、

重量をはかり、NMR サンプルチューブ中の水とジオキサンの合計重量を算出した。

$$\begin{aligned} & (\text{NMR サンプルチューブ中のジオキサン重量}) = (\text{スクリー管中のジオキサン重量}) / \\ & (\text{スクリー管中の全溶液重量}) \times (\text{NMR サンプルチューブ中の水とジオキサンの合計重} \\ & \text{量}) \times 1000 \dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

上の(2)式から各 NMR サンプルチューブ中のジオキサンの H の mol 数を算出した。同様に
して NMR サンプルチューブ中の水の H の mol 数を算出した。

$$\begin{aligned} & (\text{ジオキサン/水系の molar ratio}) = (\text{NMR サンプルチューブ中のジオキサン重量}) / \\ & (\text{NMR サンプルチューブ中の水の H の mol 数}) \dots \dots \dots (3) \end{aligned}$$

上の(3)式から、¹H-NMR 分析によって得られたジオキサン/水の area ratio と対応させて検
量線を作成した。

Table 3-2-1 Volume of Dioxane and Water (ml)

	A	B	c	D	E
Dioxane	1	0.5	3	1	2
Water	4	1	5	1	1
Water/Dioxane	0.25	2	5/3	1	0.5

2.1.2 DMSO による検量線の検討

こちらでも、2.1.1 の手順と同様にして、超純水、モレキュラーシーブスで脱水したジメ
チルスルホキシド(DMSO)の重量を精秤した。超純水をそれぞれ、4 ml、1 ml、1 ml、1 ml
とり、(1)式より溶液全体の重さを算出し、それぞれ順に a~d と名づけた。

a から d までのスクリー管に、DMSO を順に 1 ml、0.5 ml、1 ml、2 ml とって、増加した重量を量った(Table 3-2-2 参照)。重量を予め量った NMR サンプルチューブにシリンジでチューブにそれぞれ Acetone-d₆ を約 0.5 ml とり、蓋をして、その合計重量を測定した。10 μl シリンジで、a~d のスクリー管から、対応するサンプルチューブにそれぞれ試料をとり、蓋をして重量をはかった。NMR サンプルチューブ中の水と DMSO の合計重量を算出し、NMR サンプルチューブ中の DMSO の重量は(2)式と同様にして算出した。

ここから各 NMR サンプルチューブ中の DMSO の H の mol 数を算出した。同様にして NMR サンプルチューブ中の水の H の mol 数を算出した。

式(3)と同様にして、DMSO/水系の molar ratio を算出した。

¹H-NMR 分析によって得られた DMSO/水の area ratio と対応させて検量線を作成した。

Table 3-2-2 Volume of DMSO and Water (ml)

Volume (ml)	a	b	C	D
DMSO	1	0.5	1	2
Water	4	1	1	1
Water/DMSO	4	2	1	0.5

2.1.3 DMSO・ジオキサン共存系での水の内部標準の検討

脱水 DMSO、水、脱水ジオキサンをスクリー管に入れて混ぜたものを、Acetone-d₆ を 0.5ml 入れた NMR サンプルチューブに入れた。内部基準としてテトラメチルシラン(TMS)を加えた。それぞれ注入量の比が異なる DMSO、水、ジオキサンの入った NMR サンプルチューブを 4 組作った。(Table 3-2-3 および Table 3-2-4 参照)

Table 3-2-3 Volume of DMSO・Water・Dioxane (ml)

Volume (ml)	a	b	c	D
Dioxane	1	1	0.5	3

DMSO	1	0.5	1	2
Water	4	1	1	1

Table 3-2-4 Volume ratio of DMSO · Water · Dioxane

Volume ratio	A	b	c	D
Dioxane	0.25	0.5	1	2
DMSO	0.25	1	0.5	3
Water	1	1	1	1

2.1.4 昇温条件の異なる回収留分中の水分量の比較

異なる昇温条件によって得られた回収留分中の水分を、内部標準として、DMSO を用いて定量した。2.1.1 で記した手順と同様にして、NMR サンプルチューブに Acetone-d₆ 0.5 ml、DMSO 10 μl とり、それぞれの重量を量った。2 章 Fig. 2-2 の I~V の熱分解条件で得られた 5 種類の回収留分について、アセトンで回収し、20 ml にメスアップしたものから、シリンジで 60 μl とり、NMR サンプルチューブに加えて蓋をし、加えた回収留分の重量を量った。10 μl シリンジで TMS を適当量とり、DMSO を NMR サンプルチューブに 10 μl とり、合計重量を電子天秤で量ったものの NMR サンプルチューブに加えて、蓋をし、以下の(4)式から TMS の量を算出した。

$$\begin{aligned}
 (\text{加えた TMS の重量}) = & (\text{10 } \mu\text{l シリンジで適当量とった TMS} + \text{DMSO 10 } \mu\text{l} + \text{NMR サンプルチューブ} \\
 & + \text{蓋の合計重量}) - (\text{DMSO 10 } \mu\text{l} + \text{NMR サンプルチューブ} + \text{蓋の合計重量}) \cdots \cdots (4)
 \end{aligned}$$

上記の手順を昇温条件の異なる回収留分において、それぞれ行った。調製した NMR サンプルチューブをそれぞれ ¹H-NMR 分析に供した。水と DMSO のみで作成した検量線から、各回収留分中の水分を算出した。

2.2 分析的熱分解 GC-MS (Py-GC/MS) 分析による回収留分中の未同定成分の追及

前章で用いたアカマツ脱脂木粉および、アカマツ脱脂木粉の管状炉による熱分解生成物のうちの tar と熱分解残渣を Py-GC/MS 分析 (Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry) に供した。管状炉による熱分解の条件は、r.t.→3.5°C/min→600 °C,30min 保持、Py-GC/MS 分析における熱分解条件は、450°C、4 sec とした。Fig.3-2 に木材から熱分解で生成した熱分解残渣(residue)、回収留分(condensate)、その他(Gas)さらに、回収留分を tar と supernatant に分けたものの各分析方法の概略図を示す。

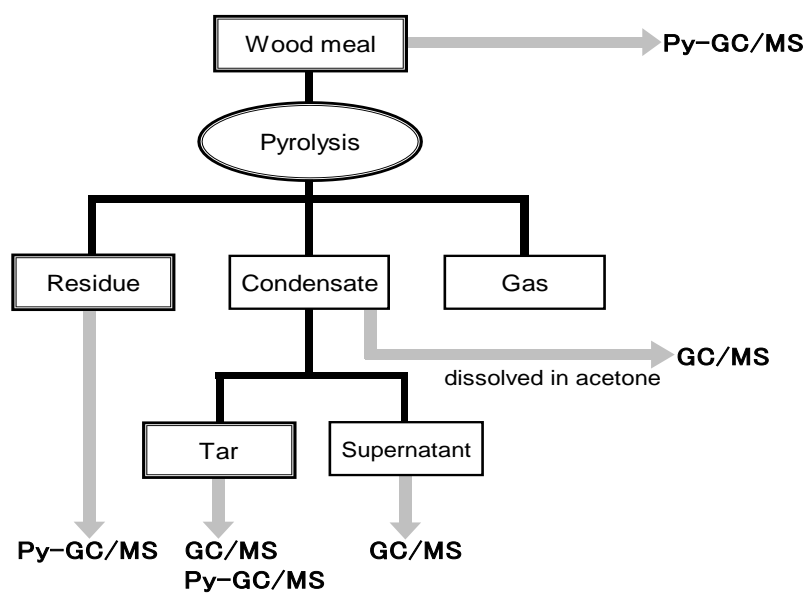


Fig. 3-1 Analytical scheme of each pyrolysates.

2.3 TOC（全有機体炭素）計による回収留分中の全有機炭素量の測定

TOC (Total Organic Carbon)は島津製作所製 SHIMADZU TOC-V CSN を用い測定した。回収留分を 0.1M NaOH 水溶液中に溶かし 500 ml にメスアップした。そこから 2.5 ml を採取し、0.1M NaOH 水溶液でさらに 100 ml にメスアップし分析に供した。有機炭素の検量線にはフタル酸水素カリウムを、無機炭素の検量線には炭酸水素ナトリウムを用いた。

3. 結果および考察

3.1 $^1\text{H-NMR}$ を用いた回収留分中の水分量の測定

3.1.1 ジオキサンによる検量線の検討

脱水ジオキサン/水の molar ratio と、 $^1\text{H-NMR}$ 分析から得られた area ratio によって作成した検量線は、Fig.3-2 に示した。この近似直線の相関係数の二乗の値(R^2 値)は 0.9881 であった。また、その傾きは 1.2534 であり、1 より大きかった。つまり、 $^1\text{H-NMR}$ のチャート上、水よりジオキサンのほうが、サンプルチューブに入れた量より、小さな面積で表れてしまう物質であるか、もしくは本来入れた量が反映されなかった可能性があったと考えられる。

後者が原因であったとすれば、ジオキサンが NMR 分析までに揮発してしまった可能性が考えられる。本来入れた内部標準の量が分析上反映されないのであれば、 $^1\text{H-NMR}$ 分析による水分定量結果に信頼性を欠く事となる。そこで別の内部標準を検討し、ジオキサンが揮発した可能性について検討した。

3.1.2 DMSO による検量線の検討

ジオキサンを内部標準とした際にジオキサン自体が揮発してしまう可能性に焦点をあて、より揮発性の少ない DMSO を内部標準として、 $^1\text{H-NMR}$ での脱水 DMSO/水系の検量線の作成を試みた。得られた検量線は、Fig.3-3 に示した。脱水 DMSO/水の検量線では、 R^2 値

が 0.9985 であった。area ratio と molar ratio とを対応させて得られた近似直線の傾きは 1.2552 であった。つまり、ジオキサンの場合と同様に、水より、内部標準とした DMSO のほうが、サンプルチューブに入れた量より、¹H-NMR のチャート上面積が小さくなった。

また、前の結果と照らし合わせて、検量線の傾きが非常に似ていることから、少なくとも先ほどのジオキサンで得られた結果が、揮発性の違いに起因する問題ではないと考えられた。

3.1.3 DMSO・ジオキサン共存系での水の内部標準の検討

ジオキサンと DMSO いずれが適した内部標準であるかを検討するため、脱水ジオキサンと水、脱水 DMSO の三つの系で、検量線を作成した。

ジオキサン・水・DMSO を同時に入れる事で作成した検量線においても、Fig.3-4 から Fig.3-6 に示したように、すべての検量線の傾きが 1 より大きかった。ジオキサンと水から作成される検量線における R² 値よりも、DMSO と水の検量線における R² 値の方が明確に高かった (Fig. 3-7)。

また、水とジオキサン、水と DMSO よりも、ジオキサンと DMSO の area ratio と molar ratio のプロットから得られる回帰直線の相関係数は大変低かった。この共存系での検討ではジオキサンは揮発している可能性が疑われる。仮に揮発していないとしても、他の成分が混合した状態では、ジオキサンは内部標準として適用出来ない可能性がある。

したがって、¹H-NMR における水分定量において、DMSO はジオキサンよりも内部標準として適していると判断した。

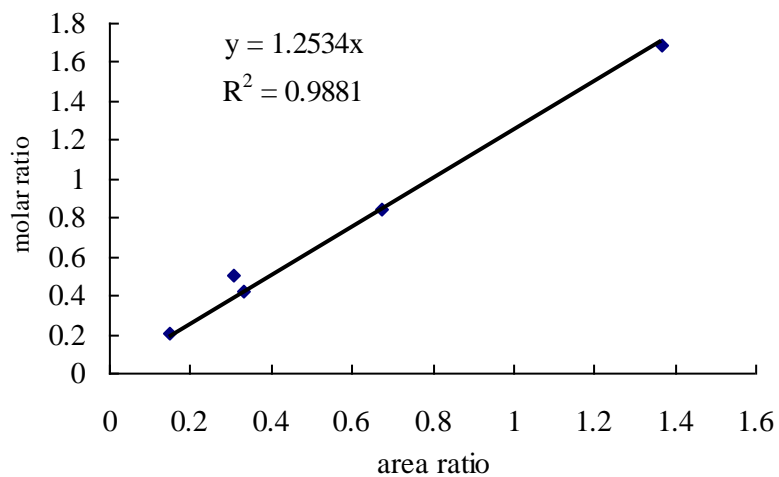


Fig.3-2 The calibration curve of Dioxane/Water obtained by ^1H -NMR analysis.

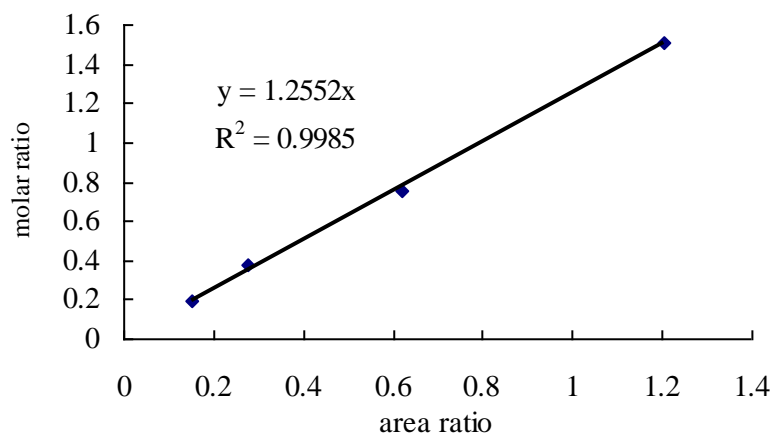


Fig.3-3 The calibration curve of DMSO/water obtained by ^1H -NMR analysis.

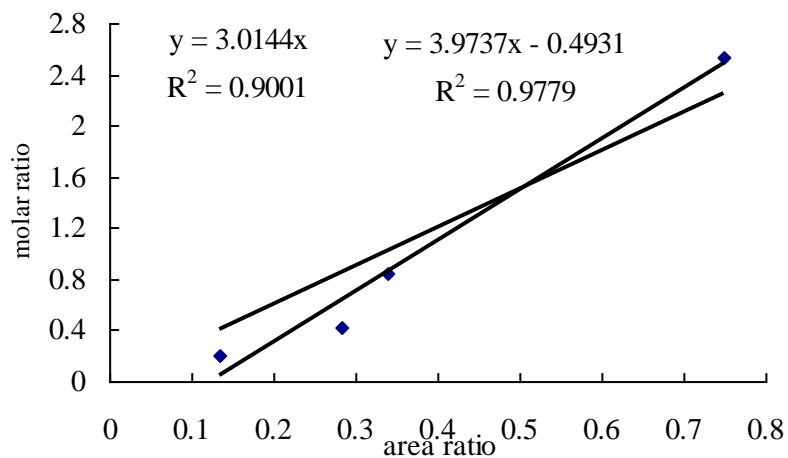


Fig.3-4 The calibration curves of dioxane/water obtained by $^1\text{H-NMR}$ analysis in the presence of DMSO.

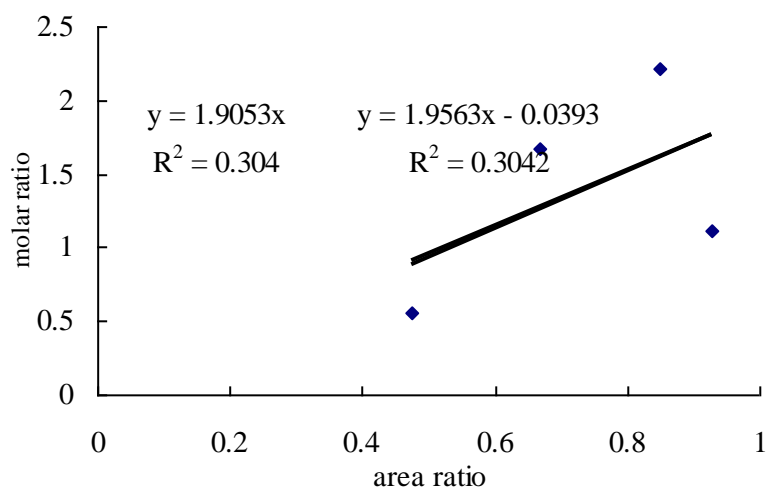


Fig.3-5 The calibration curves of dioxane/DMSO obtained by $^1\text{H-NMR}$ analysis in the presence of water.

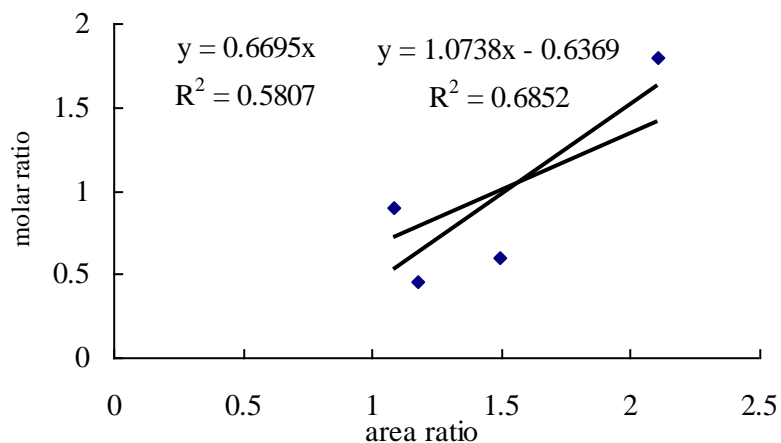


Fig.3-6 The calibration curves of DMSO/dioxane obtained by $^1\text{H-NMR}$ analysis in the presence of water.

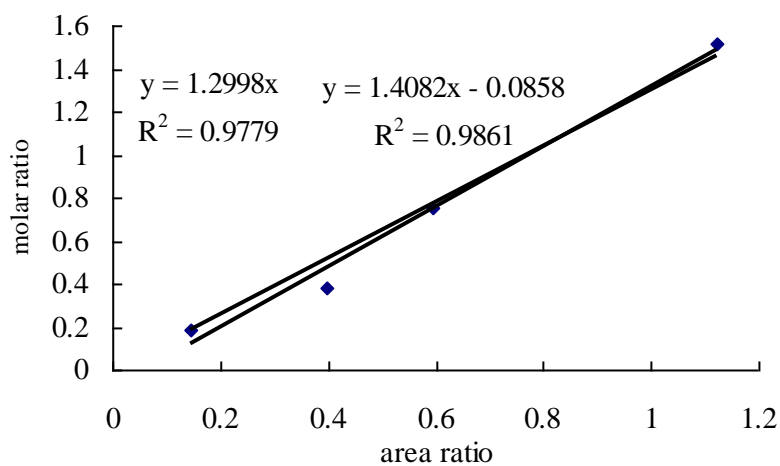


Fig.3-7 The calibration curves of DMSO/water obtained by $^1\text{H-NMR}$ analysis in the presence of dioxane.

3.1.4 昇温条件の異なる回収留分中の水分量の比較

ここまでの検討から、 $^1\text{H-NMR}$ 分析によって回収留分中の水分定量を行う際、内部標準としてはジオキサンよりも DMSO の方が適していると判明した。そこで DMSO を内部標準として、 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $17.5^\circ\text{C}/\text{min}$ と異なる昇温条件によって得られた、アカマツ木粉由来の回収留分中に含まれる水の定量値の差異を検討した。結果を、Fig.3-8 に示す。このグラフを見る限りでは、昇温速度が大きい条件の熱分解で得られた回収留分ほど、その中に含まれる水分含有率は下がる傾向にある事が判明した。このことから、昇温速度が大きいと、生成するガスに含まれる生成水の量が少ないのかもしれない、ということが考えられる。

また、この実験から、どの昇温条件の回収留分においても、含まれる水分含有率は 70%以下であることがわかった。

回収留分の成分の内訳として、ここまでの結果をまとめると、回収留分成分として本研究で定量されたのは、水分が 50~60%、Fig. 2-5 に示した 18 種の化合物が合計量で約 10% であり、残りの 30%~40%が未同定で残されていることになる。

$^1\text{H-NMR}$ で DMSO を内部標準として回収留分を測定したときのチャートを Fig.3-9 に、それをさらに拡大したものを Fig.3-10 に参考として示す。

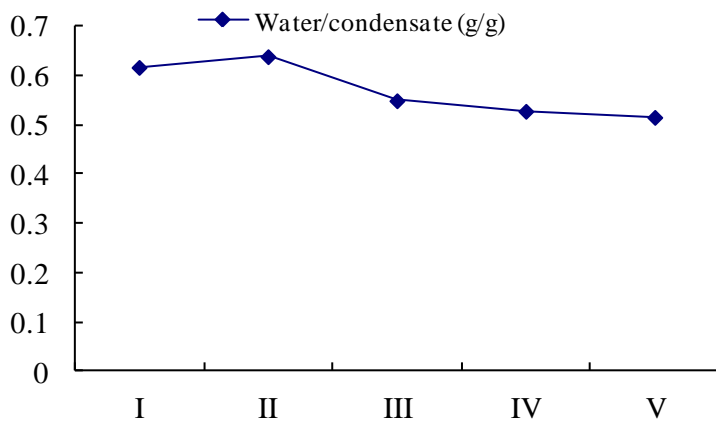


Fig.3-8 Each water content in condensate under different pyrolysis conditions.

Note : For I, II, III, IV, and V pyrolysis condition, see Table 2-4 and Fig. 2-2 in the section 2.

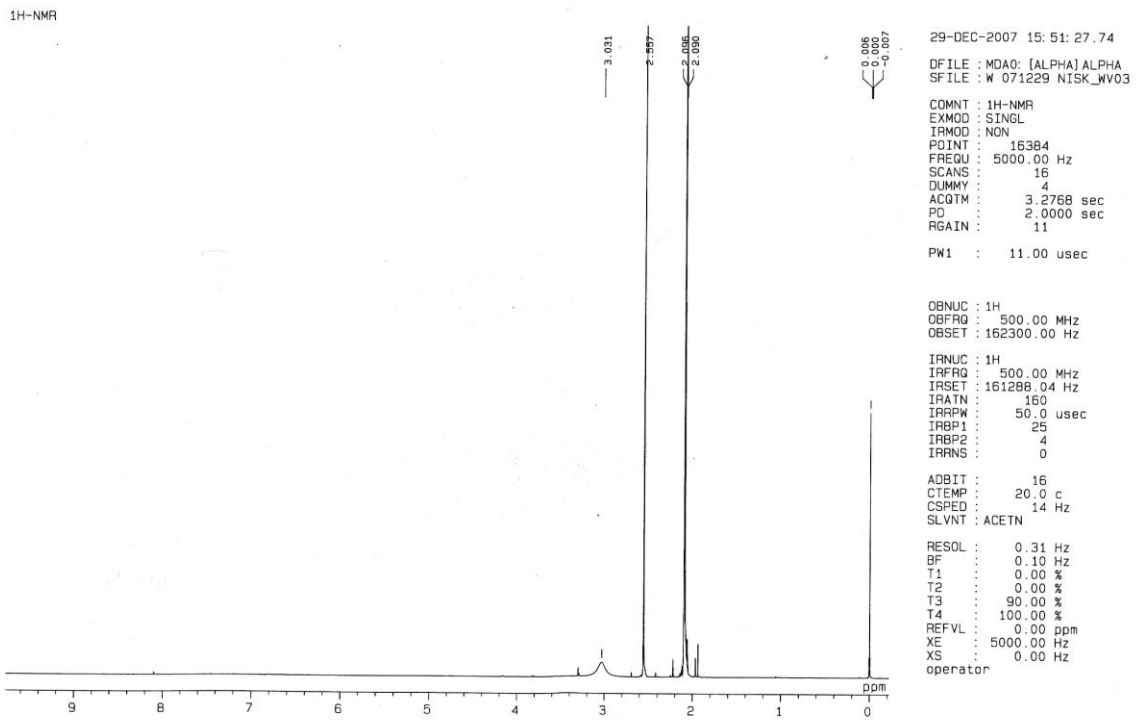


Fig.3-9 ¹H-NMR chart of condensate.

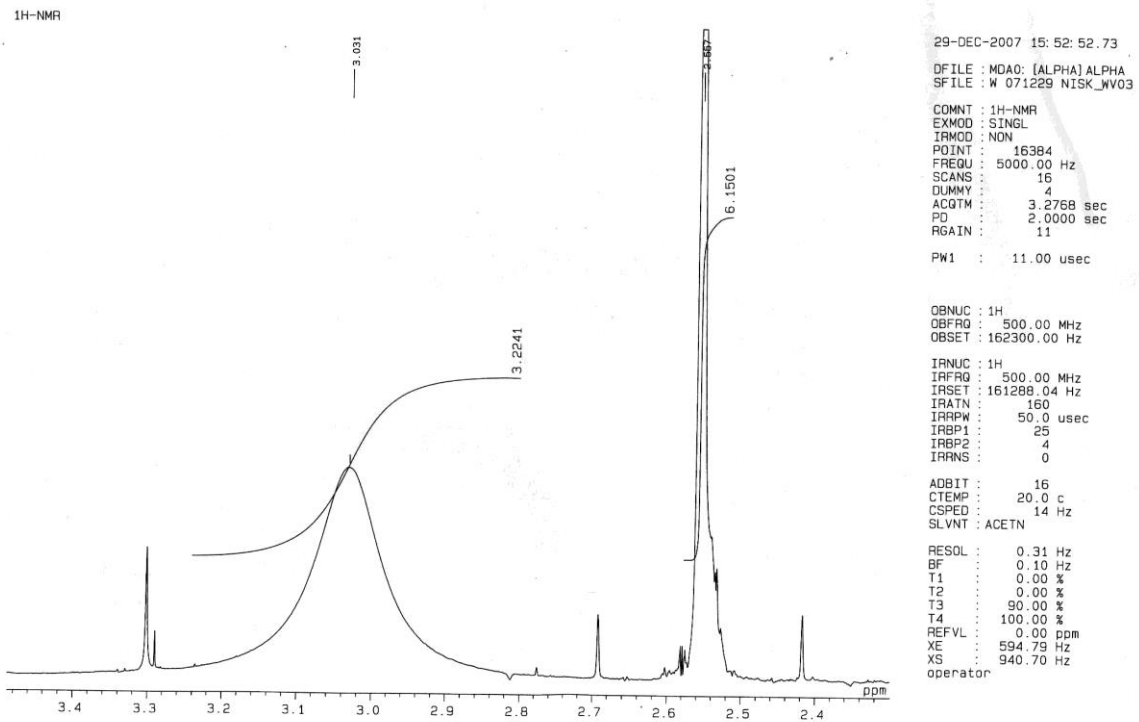


Fig.3-10 ¹H-NMR chart of the standard sample (mixture of water and DMSO).

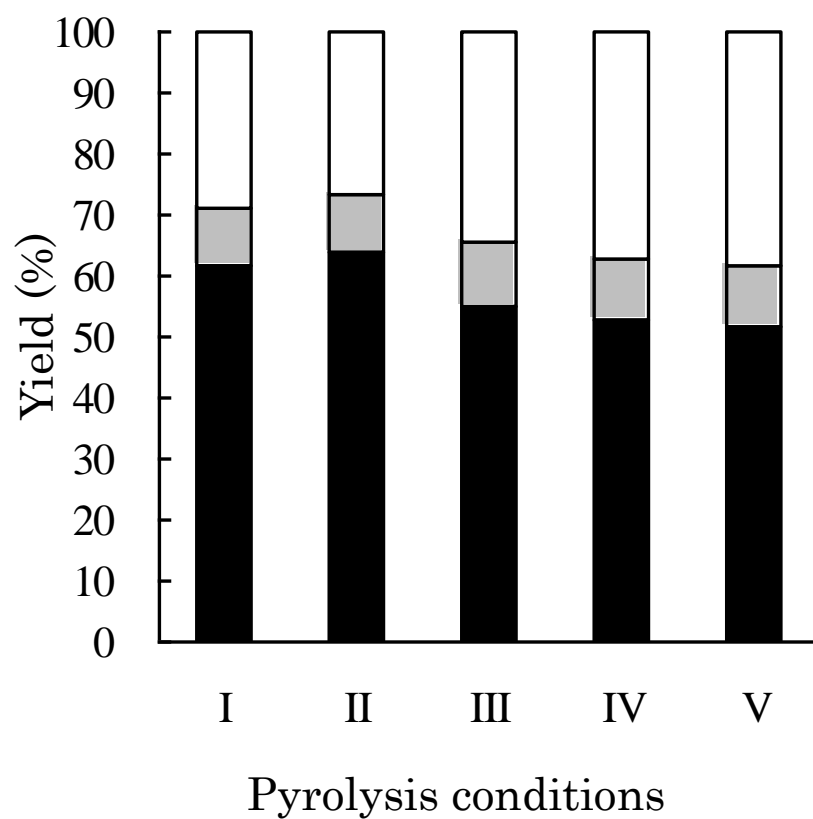


Fig. 3-11 The water content and identified compounds yield in condensate.

□:others, ■:identified 18 compounds, ■:water.

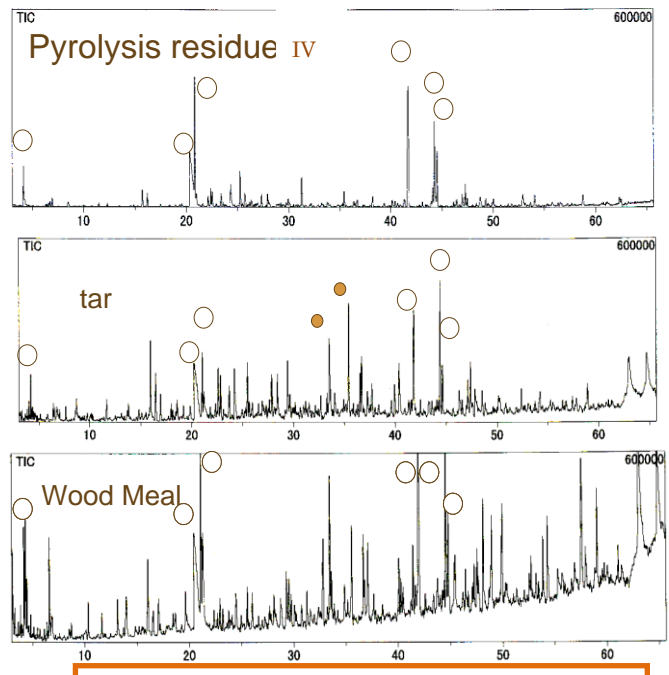
Note : For pyrolysis condition, see Table 2-4 and Fig. 2-2 in the section 2.

3.2 分析的熱分解 GC-MS (Py-GC/MS) 分析による回収留分中の未同定成分の追及

回収留分中の成分は重量ベースでは 60%程度が水、10%程度は 18 種成分が占め、残り約 30%が未同定のまま残されていると考えられる。回収留分は、tar と supernatant からなり、tar の高分子量の難揮発性成分が 30%未同定成分の主要因として疑われる。そこで、Py-GC/MS を用いる事で、回収留分中に存在する、そのままでは GC/MS で同定されない成分の性状を検討する事とした。得られた回収留分をアセトンで溶かさずに、室温で静置する事で沈殿した tar や、上澄みの supernatant として分離して、それぞれ Py-GC/MS に供した。

その結果、guaiacol、4-methylguaiacol、4-ethylguaiacol、が TIC 上の主要なピークとして検出され、phenol、maltol、*p*-cresol と推定されるピークも、少なからず検出された。(Fig. 3-12) 検出された同定成分のうち、主な芳香族化合物のピークを示す。また、比較のため、酢酸と furfural のピークも示した。上記の化合物のうち maltol 以外は、芳香環をもっており、MWL などのリグニン試料の Py-GC/MS 生成物として知られている²⁾。よってこれらの化合物はリグニン由来と考えられ、このことと、木粉の管状炉による熱分解生成物の回収留分では acetic acid や hydroxyacetone、そして furan 類など糖由来と思われるものが主要な構成成分であったこと(Fig.2-6, Fig.3-13)と比較すると、リグニン由来の熱分解生成物はおもに tar に含まれ、液体状熱分解生成物の supernatant には、リグニンよりむしろ糖由来の熱分解生成物が含まれるのではないかと考えられた。また、管状炉による熱分解残渣のうち炭素含有率の最も低かったものを Py-GC/MS 分析に供して得られたパイログラム上のピーク数は、木粉の Py-GC/MS により検出されるピーク数よりも少数であり、また acetic acid や hydroxyacetone など木粉の管状炉による熱分解や Py-GC/MS 分析によって主要生成物として検出される化合物が含まれないことが特徴的であった。

回収留分中の30%が未同定であったのは、同定できない成分が主に tar に含まれることに原因があるという可能性を検討するため、tar と supernatant の GC/MS 分析と Py-GC/MS 分析の結果を比較した。GC/MS 分析で検出される成分については、tar と supernatant ではあまり差異がみられなかった(Fig. 3-14,3-15)。Fig. 3-12 より tar の Py-GC/MS 分析では、toluene、acetic acid、furfural、phenol、2,3-dimethoxyphenol、p-cresol 等が主な熱分解生成物として検出されたが、これらはもとの木粉や熱分解残渣の Py-GC/MS 分析によっても見出された。tar の Py-GC/MS の主要生成物としてはその他に2-hydroxy-6-methylbenzaldehyde と 3-methyl-1,2-cyclopentanedione の存在が推定されたが、これらは他の試料では主要なピークではなかった。これらは、tar の難揮発性物質から、新たな熱分解によって生成した化合物であると推定される。しかしながら、本研究の検討では、回収留分中の未同定成分が約30%存在する原因は tar に難揮発性物質が多く存在する為である、という仮説は確認されなかった。今後 tar についての定量的検討を更に進め、全回収留分中の未同定成分と tar の関係についてより明らかにする必要がある。



●: The peak found for only tar fraction.

2-Hydroxy-6-methylbenzaldehyde
3-Methyl-1,2-cyclopentanedione

○: The peak commonly found for residue IV, tar, and wood meal.

Toluene, Acetic acid, Furfural, Phenol,
2,3-Dimethoxyphenol, *p*-Cresol

Fig. 3-12 The TIC charts of each sample obtained by Py-GC-MS analysis.

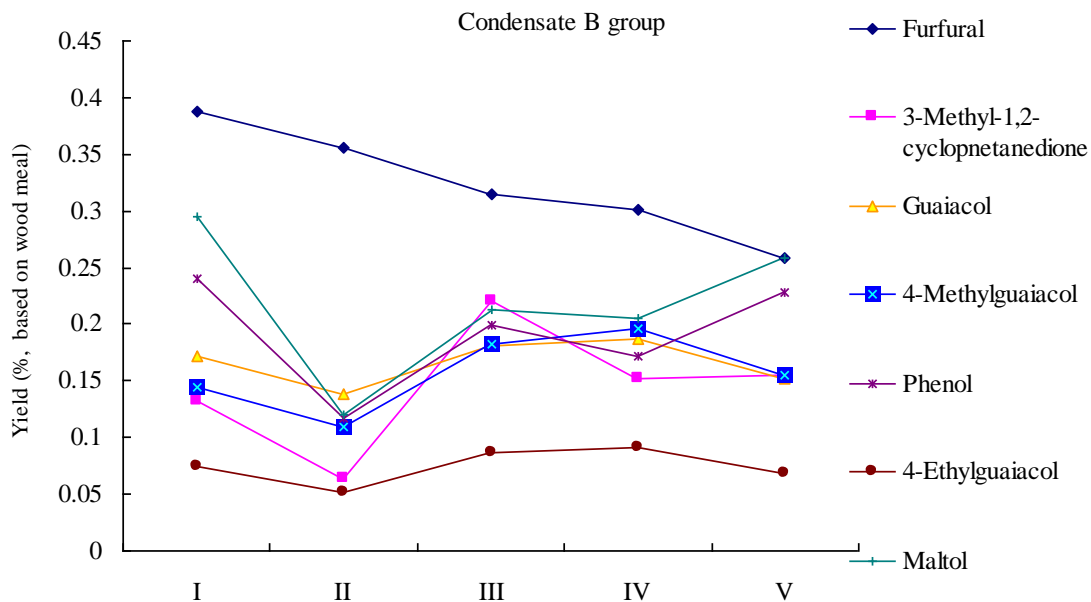
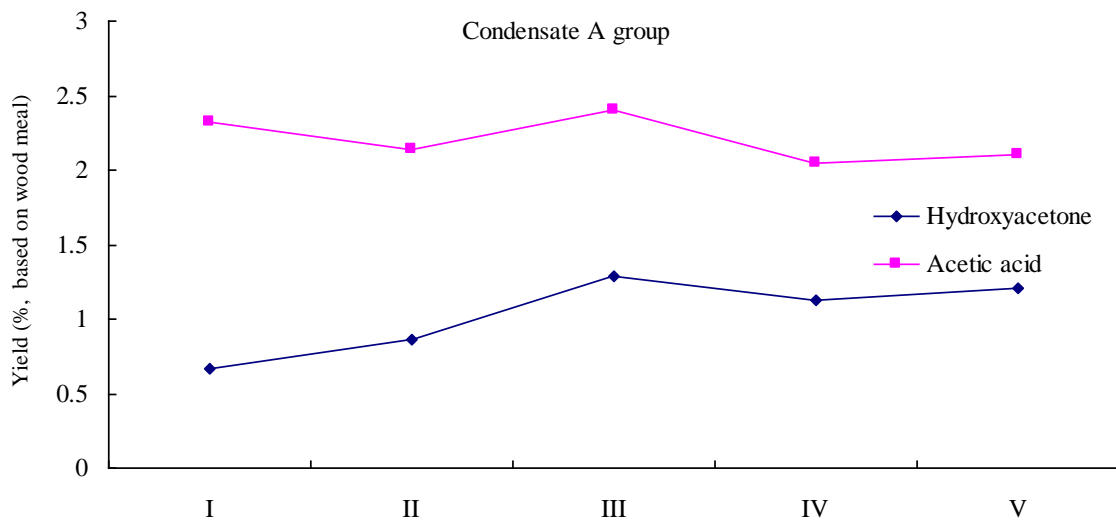


Fig. 3-13 The yields of each pyrolysate in condensate based on wood meal.

Note : For pyrolysis condition, see Table 2-4 and Fig. 2-2 in the section 2.

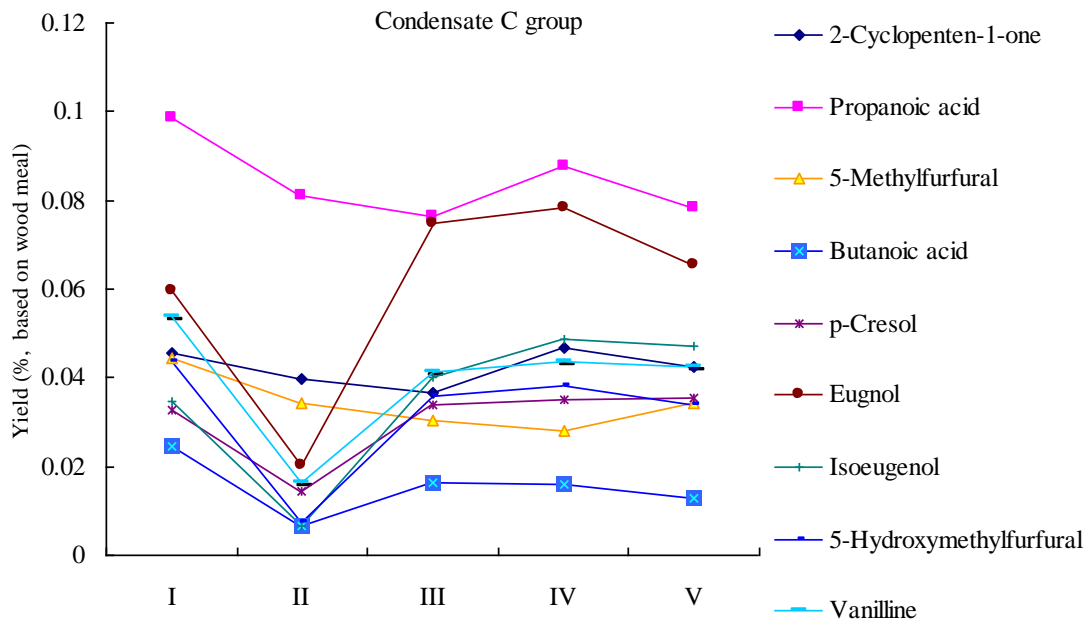


Fig. 3-13 (Continued)

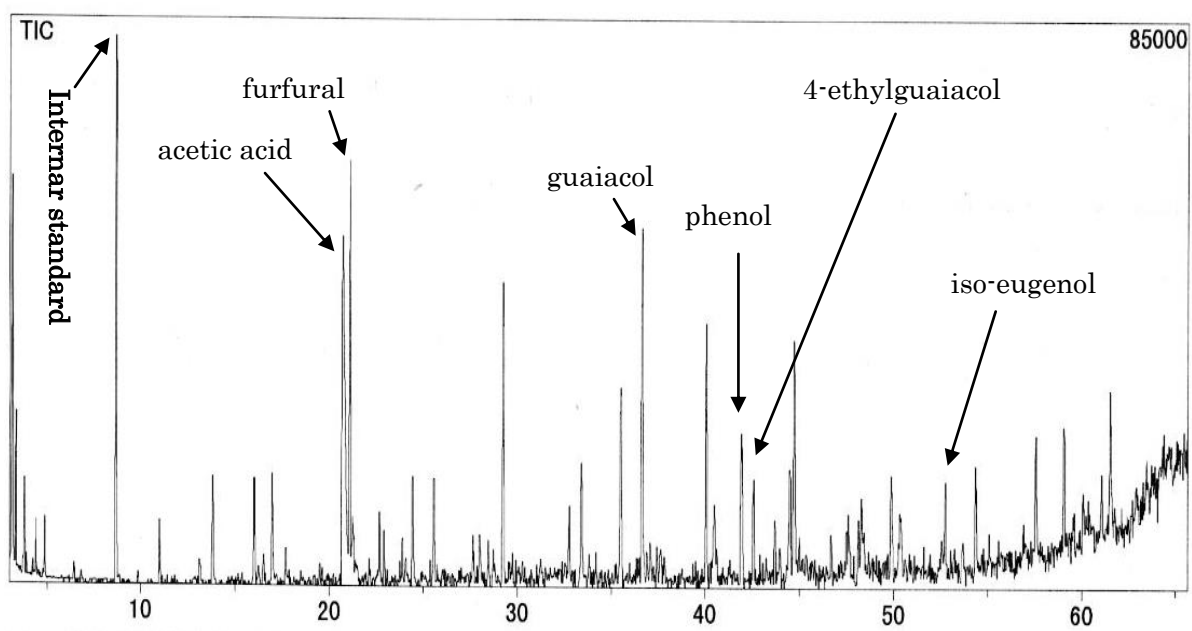


Fig. 3-14 TIC chart of supernatant.

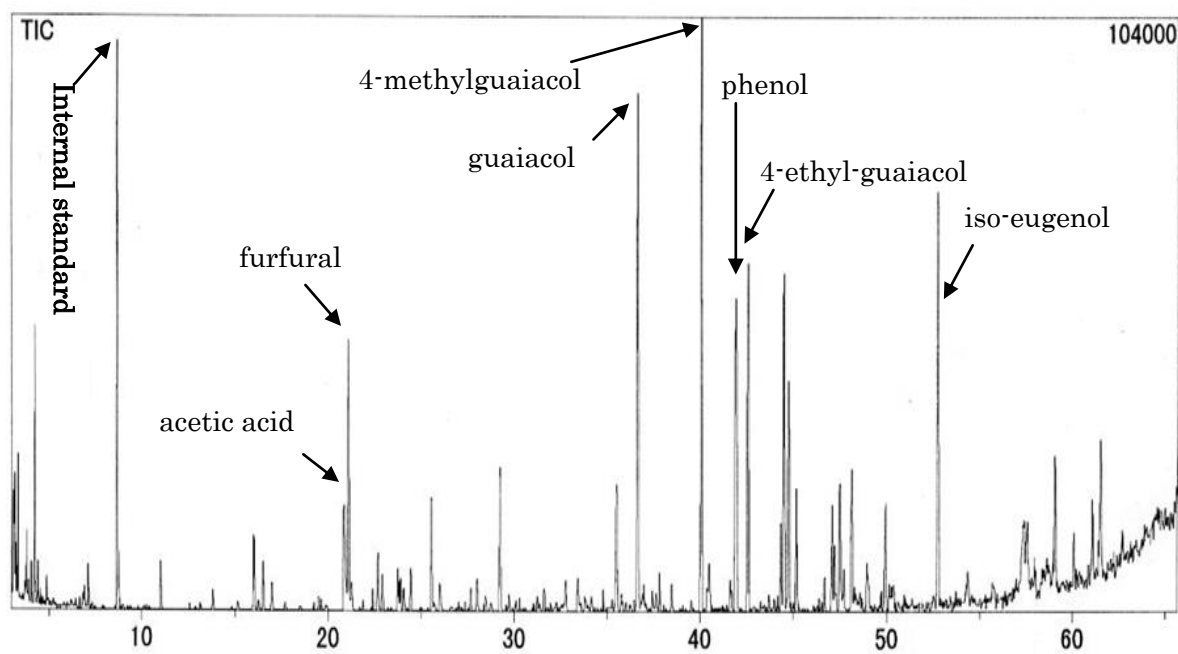


Fig. 3-15 TIC chart of tar.

3.3 TOC（全有機体炭素）計による回収留分中の全有機炭素量の測定

Py-GC-MSによる分析のみでは、未同定成分の追及が困難である為、回収留分中の全有機炭素量を測定する事で、どの程度未同定な成分が存在しているのかを検討した。TOC測定によって回収留分中の全有機炭素の測定を行なった結果と、木粉および熱分解残渣の元素分析結果(Table 2-4)を合わせることで、元の木粉の炭素のうちの58%が熱分解残渣に、23%が回収留分に含まれ、残りの19%は気体として放出されたことがわかった(Fig. 3-16)。その結果、18種同定成分に由来する炭素量は、TOC測定によって算出された回収留分の全有機炭素量に対して40%程度であった。このことから、回収留分中の未同定成分は、炭素ベースでは、60%程度であると判明した。反対に、18種同定成分の総量は、重量という観点では、回収留分中の10%程度であったが、TOC測定により、炭素量という観点からは、回収留分中の炭素量の約40%を定量できていることが示された。元の木粉に対して評価すれば、18種同定成分の合計収率は、重量ベースでは5%、炭素量ベースでは8%であった(Fig. 3-16)。

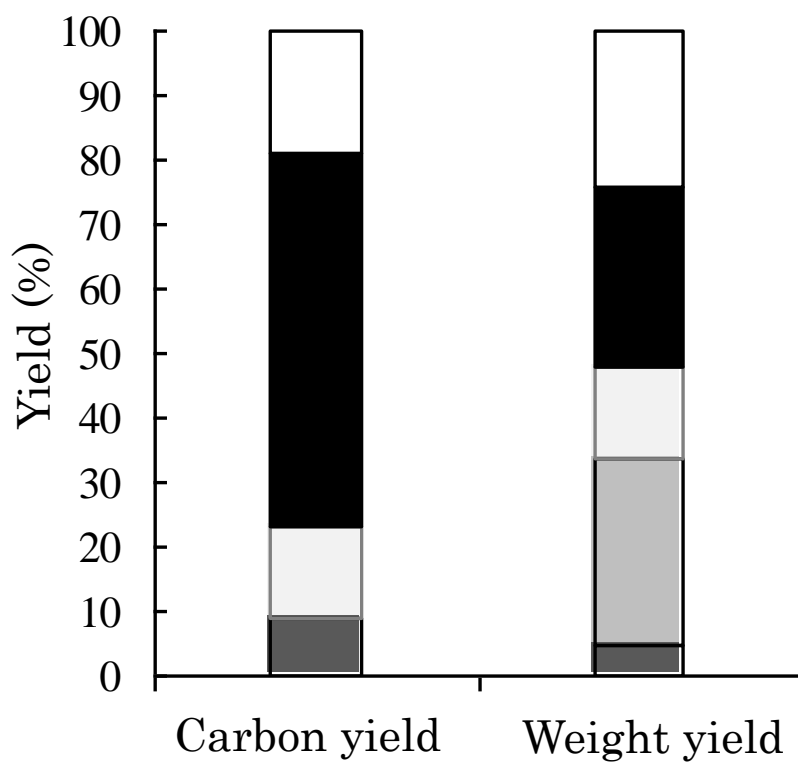


Fig. 3-16 The carbon yield and weight yield of each pyrolysates fraction.

□:gas, ■:residue, □:unidentified part in condensates, ■: water in condensates, ■:identified 18 compounds in condensates.

(Carbon yield) = (carbon weight in each fraction)/(carbon weight in wood meal)

× 100.

(Weight yield) = (each fraction's weight)/(wood meal's weight) × 100.

Note : Pyrolysis condition was II (See Table 2-4 and Fig. 2-2)

4. 結論

回収留分中の有機物以外の主要成分は水であるので、まず $^1\text{H-NMR}$ による回収留分中の水分含有率の測定を行った。その結果、回収留分の水分含有率は約 60%であった(Fig. 3-11)。18 種同定成分の 10%を差し引くと、回収留分中には未同定の有機物が重量で 30%残されている計算になり、回収留分中の有機物重量の 4 分の 3 が未同定であった(Fig. 3-16)。この残り 4 分の 3 の有機物については、通常の GC/MS 分析では揮発してこない成分が主要なものであると予想される。回収留分は、室温で静置すると、さらに tar と supernatant にわけられ、一般的に tar 中には高分子量の難揮発性成分含まれることが知られている。そこで、回収留分に存在する、そのままでは GC/MS で同定されない成分の性状を検討する為、得られた回収留分をアセトンで溶かさずに、沈殿している tar や、supernatant をそれぞれ Py-GC/MS に供した。

その結果、guaiacol、4-methylguaiacol、4-ethylguaiacol、が TIC 上の主要なピークとして検出され、phenol、maltol、*p*-cresol と推定されるピークも、少なからず検出された。上記の化合物のうち maltol 以外は、芳香環をもっており、MWL などのリグニン試料の Py-GC/MS 生成物として知られている²⁾。よってこれらの化合物はリグニン由来と考えられ、このことと、木粉の管状炉による熱分解生成物の回収留分では acetic acid や hydroxyacetone、そして furan 類など糖由来と思われるものが主要な構成成分であったこと(Fig.2-6, Fig.3-13)と比較すると、リグニン由来の熱分解生成物はおもに tar に含まれ、液体状熱分解生成物の supernatant には、リグニンよりむしろ糖由来の熱分解生成物が含まれるのではないかと考えられた。また、管状炉による熱分解残渣のうち炭素含有率の最も低かったものを Py-GC/MS 分析に供して得られたパイログラム上のピーク数は、木粉の Py-GC/MS により検出されるピーク数よりも少数であり、また acetic acid や hydroxyacetone など木粉の管状炉による熱分

解や Py-GC/MS 分析によって主要生成物として検出される化合物が含まれないことが特徴的であった。

回収留分中の 30%が未同定であったのは、同定できない成分が主に tar に含まれることに原因があるという可能性を検討するため、tar と supernatant の GC/MS 分析と Py-GC/MS 分析の結果を比較した。GC/MS 分析で検出される成分については、tar と supernatant ではあまり差異がみられなかった(Fig. 3-14, 3-15)。Fig. 3-12 より tar の Py-GC/MS 分析では、toluene、acetic acid、furfural、phenol、2,3-dimethoxyphenol、p-cresol 等が主な熱分解生成物として検出されたが、これらはもとの木粉や熱分解残渣の Py-GC/MS 分析によっても見出された。tar の Py-GC/MS の主要生成物としてはその他に 2-hydroxy-6-methylbenzaldehyde と 3-methyl-1,2-cyclopentanedione の存在が推定されたが、これらは他の試料では主要なピークではなかった。これらは、tar の難揮発性物質から、新たな熱分解によって生成した化合物であると推定される。しかしながら、本研究の検討では、回収留分中の未同定成分が約 30%存在する原因は tar に難揮発性物質が多く存在する為である、という仮説は確認されなかった。今後 tar についての定量的検討を更に進め、全回収留分中の未同定成分と tar の関係についてより明らかにする必要がある。

Py-GC-MS による分析のみでは、未同定成分の追及が困難である為、回収留分中の全有機炭素量を測定する事で、どの程度未同定な成分が存在しているのかを検討した。TOC 測定によって回収留分中の全有機炭素の測定を行なった結果と、木粉および熱分解残渣の元素分析結果(Table 2-4)を合わせることで、元の木粉の炭素のうちの 58%が熱分解残渣に、23%が回収留分に含まれ、残りの 19%は気体として放出されたことがわかった(Fig. 3-16)。その結果、18 種同定成分に由来する炭素量は、TOC 測定によって算出された回収留分の全有機炭素量に対して 40%程度であった。このことから、回収留分中の未同定成分は、炭素ベースでは、60%程度であると判明した。反対に、18 種同定成分の総量は、重量という観点では、回収留分中の 10%程度であったが、TOC 測定により、炭素量という観点からは、回収

留分中の炭素量の約40%を定量できていることが示された。元の木粉に対して評価すれば、18種同定成分の合計収率は、重量ベースでは5%、炭素量ベースでは8%であった(Fig. 3-16)。

5. 引用文献

- 1) C. Brage, Q. Yu, K. Sjöström : Characteristics of evolution of tar from wood pyrolysis in a fixed-bed reactor. *Fuel*, 75(2)213-219, 1996.
- 2) O. Faix, I. Fortmann, J. Bremer, and D. Meier : Thermal degradation products of wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* , 49, 213-219, 1991

第 4 章

亜塩素酸および過ヨウ素酸処理試料の熱分解
生成物と細胞壁構成成分との関係について

1. 緒言

前章までセルロース、ヘミセルロース、リグニンの共存体としての木粉を、管状炉で熱分解し、生じた気体を冷却して得られた液体状熱分解生成物をアセトンに溶かして均一な溶液とし、これを回収留分と称して水分および主要 18 種の成分の同定・定量を行った。その結果、回収留分中の約 70%を同定・定量することができた。しかし、おおよそ 60%を占める水分を除いて考えると、主要な低分子熱分解生成物として同定・定量されるものの割合は回収留分に含まれる有機物の約 25%にとどまっていた。またその量は、出発木粉に対して 10%に過ぎないことが分かった。炭素量をもとに評価すると、主要な低分子熱分解生成物として定量されるのは、回収留分中の有機炭素の約 40%、出発木粉中の炭素の約 8%に過ぎないことが分かった。本章では、リグニン、セルロース、ヘミセルロースが各熱分解生成物の生成にどのように寄与しているかを詳しく検討するため、①リグニン含有率を段階的に減らした木粉、②多糖含有率を段階的に減らした木粉、の二種類を調製し、管状炉による熱分解に供した。木粉①は段階的に亜塩素酸処理して脱リグニンを行うことによって、木粉②は段階的に過ヨウ素酸処理を行い多糖類を除去することによって調製した。熱分解生成物を、char と、tar、supernatant の各フラクションに分けて、それらの収率が木粉のリグニン含有量（あるいは多糖含有量）にどう影響されるかを調べた。また、tar と supernatant に含まれる主要化合物を定量し、リグニン含有量（あるいは多糖含有量）による違いがあるかどうかを調べた。

2. 実験

2.1. 試料調製

2.1.1 元の木粉試料の調製

王子ホールディングスより提供されたダグラスファーチップを Wiley Mill 粉碎後、40-80 メッシュ通過区分の木粉を調製した。これを体積比エタノール:ベンゼン=1:2 の溶媒でソックスレー抽出を 8 時間行い、風乾により溶媒を除去した後、室温で一昼夜真空乾燥した。

2.1.2 リグニン含有率を段階的に減らした木粉の調製

ダグラスファー脱脂木粉を過ヨウ素酸処理する事で、リグニン含有率を段階的に減らした木粉を調製した。絶乾試料約 25 g を、700 mL の水中で、亜塩素酸ソーダ 14 g、酢酸 2.8 mL とともに、70~80°C 下で 1 時間処理した。この処理を 4 回まで繰り返し、それぞれ、リグニン量の異なる試料を調製した。亜塩素酸ソーダ処理回数によって、処理木粉を 1tw (1 回処理)、2tw (2 回処理)、3tw (3 回処理)、4tw (4 回処理) と略記する。また、未処理木粉を nw と略記する。

2.1.3 多糖含有率を段階的に減らした木粉の調製

上記と同じダグラスファー脱脂木粉を種田らの方法¹⁾に準じて過ヨウ素酸酸化処理することによって多糖含有率が異なる試料を調製した。絶乾した脱脂木粉約 9 g をパラ過ヨウ素酸ナトリウム(NaIO_4) 25 g、酢酸 5 mL とともにイオン交換水 700mL に加え、攪拌下に室温で 4 日間あるいは 7 日間放置した。反応終了後、沈殿物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した。残渣を 0.1N の水酸化ナトリウム水溶液に懸濁し、約 0.8 g の水素化ホウ素ナ

トリウム(NaBH_4)を加えて還元した。1晩放置後、酢酸で中和し、沈殿物をろ過した。残渣は十分に洗浄し、乾燥させた。過ヨウ素酸処理の日数によって、処理木粉を 4dPL (4日処理)、7dPL (7日処理) と略記する。

2.2 リグニン分析

2.2.1 クラーソン法によるリグニン定量

木粉試料、亜塩素酸処理試料、過ヨウ素酸処理試料について、それぞれ絶乾で約 500 mg 精秤し、72%硫酸を 50 ml 容フラスコに 5 ml 加えて内容物が均一になるように時々ガラス棒でかき混ぜながら、室温下で 4 時間静置した。次に内容物を、イオン交換水 140 ml で 500 ml 容三角フラスコに移し、硫酸濃度を約 4%にした。これをオートクレーブで 120°C で 1 時間加熱し加水分解した。十分に放冷後、予め精秤しておいた小さなガラスフィルター (1G16) を用いて、沈殿物を吸引ろ過し、残渣をイオン交換水でよく洗浄した。得られた残渣を 105°C の電気高温槽中で乾燥し、恒量に達した後で秤量し、これを便宜上クラーソンリグニン (KL) として定量した。

クラーソンリグニンのろ別で得られたろ液と洗浄液の全量を、イオン交換水で 1 L に調製した。一部は糖分析用試料とし、一部は、酸可溶性リグニンの定量に用いた。

酸可溶性リグニン試料は、UV 測定用に、吸光度が 0.3~0.7 の範囲に収まるように希釈した。UV 測定のブランク試料は、72%硫酸を酸可溶性リグニン試料と同じ希釈率で希釈したものをを用いた。紫外線分光光度計を用いて、紫外線吸収スペクトルを測定し 205 nm 付近の最大吸収波長における吸光度(A)を測定した。その際、ブランク試料を対照試料として用い、次の関係式を用いて酸可溶性リグニン (ASL) の濃度を求め、希釈率から ASL の重量を計算した。

$$A=a \cdot c \cdot l$$

A : 吸光度, a : リグニンのグラム吸光係数 $110 \text{ (L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$, c : 酸可溶性リグニンの濃度 (g/L), l : 光路長 1 cm

クラートンリグニン量 (KL) と酸可溶性リグニン量 (AL) の合計を全リグニン量とし、リグニン含有量 (L) を次式により算出した。ただし S は試料の絶乾重量である。

$$L(\%) = (KL + AL) / S \times 100$$

* 便宜上針葉樹であるマツの 205nm での吸光係数を採用した²⁾。

2.2.2 ニトロベンゼン酸化法³⁾

全ての試料において、約 10 mg を精秤して 10 ml 容ステンレススチール製オートクレーブに入れ、2 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液 4 ml とニトロベンゼン 0.25 ml を加えた。蓋をしっかりと閉めて 170 °C オイルバス中で振とうさせながら二時間反応させた。

反応後十分に冷却し、内部標準として 3-エトキシ-4-ヒドロキシベンズアルデヒド (エチルバニリン) を 0.1 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液に溶かした溶液を加えた (エチルバニリン濃度として 1、または 2 mol/l 溶液を 1.00 ml)、よく攪拌後ビーカーに移した。このときオートクレーブを 0.1 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液約 5 ml で 3 回ほど洗浄し、洗浄液もビーカーに移した。

ビーカーから 100 ml 容分液漏斗に移し、一回約 15 ml のジクロロメタンで三回抽出を行った。下層のジクロロメタン層は捨て、水層に約 4 mol/l の塩酸を加えて pH を 1 にし、1 回約 20 ml のジクロロメタンで 2 回抽出を行い、下層のジクロロメタン層をビーカーに移した。上層の水層に約 15 ml のジエチルエーテルを加え抽出した。下層の水層を捨て、上層のエーテル層と、先ほどビーカーに移したジクロロメタン層を合わせて約 20 ml のイオン交換水で逆洗浄を行った。下層の有機溶媒層を 200 ml 容三角フラスコに移し、無水硫酸ナトリウムを加え脱水した。

ろ過によって有機溶媒と硫酸ナトリウムをろ別し、硫酸ナトリウムから抽出物の色がなくなるまでジクロロメタンで洗いこんだ後、エバポレーターで濃縮乾固させた。残渣にジエチルエーテルを少量加え、バイアル瓶に移したものに乾燥窒素ガスを吹き付けてエーテルを溜去した。N,O-bis(trimethylsilyl)acetamide (BSA) を 0.1 ml 加え、高温反応槽で 100 °C、10 分間反応させて誘導体化した。十分冷却した後 1 µl をとり、以下の条件で GC 分析を行った。

GC 測定条件	
GC	GC-17A(Shimadzu)
カラム	Inert Cap-1, 30 m × 0.25 mm 膜厚 0.40 µm
検出器	FID
カラム温度	150°C 15 分保持し、210°C まで 3°C/分昇温した後、280°C まで 10°C/分昇温
インジェクション温度	250°C
ディテクター温度	280°C
スプリット比	60
キャリアガス	He

2.3 中性糖分析 アルジトールアセテート法

クラーソンリグニンのろ別で得られた希釈ろ液 1 L から、5 ml をホールピペットで取り出し、分析用試料とした。内部標準として 1.1 mmol/l の *myo*-イノシトール溶液を 1.00 ml 添加した。硫酸バリウム水溶液で中和し、pH メーターで pH を 5.5 とした。生成した沈殿物を遠心分離機で取り除き、上澄み液を 200 ml 容ナス型フラスコに入れ過剰量の水素化ホウ素ナトリウムで二時間還元処理を行った。少量の酢酸を、水素ガスの発生が止むまで加え、残存する水素化ホウ素ナトリウムを分解した。エバポレーターを用いて 60°C 以下で

濃縮し、シロップ状になったら、数 ml のメタノールを加え、濃縮し乾固するまで繰り返した。最後に 10 ml 容ナス型フラスコに移し変えて乾固させたものを真空乾燥機に入れて、40°C で一晩乾燥させた。

乾燥させた試料に無水酢酸 3 ml を加えて 120°C 3 時間処理しアセチル化した。充分冷えた後、試料を 1 μ l とり GC 分析した。GC 測定条件は以下の通りである。

GC 測定条件	
GC	GC-14B (Shimadzu)
カラム	TC-17, 30 m \times 0.25 mm 膜厚 0.25 μ m
検出器	FID
カラム温度	220 °C
インジェクション温度	220°C
ディテクター温度	230°C
スプリット比	60
キャリアガス	He

2.4 熱分解

管状炉熱分解は、2 章の Fig. 2-1 に記した装置で同様に行い、液体状熱分解生成物（回収留分）を回収した。熱分解条件は、2 章で検討した際に、最も炭化が進む条件である、II（室温から毎分 3.5°C で 600°C まで昇温し 30 分保持で行った。回収留分が溜まった容器の重量を測り、それから空の容器の重量を差し引くことによって回収留分の重量を求めた。次いで、分離した tar のみを残して supernatant をピペットで回収し、tar および supernatant それぞれの重量を求めた。その後 tar と supernatant を混ぜ合わせアセトンを加えて均一な溶液にして GC および GC-MS を用いた分析に供し、含まれる低分子熱分

解生成物の同定と定量を行った。定量は、2章と同様の条件で、分析した。レトルト内に残った char は重量を測定するとともに、元素分析によって炭素含有率を求めた。

2.5 Py-GC/MS による分析的熱分解

いくつかの試料について、分析的熱分解分析 (Py-GC/MS) を行ったが、その際の熱分解条件及び分析条件は 3章と同じである。

3. 結果および考察

3.1 熱分解残渣（炭化物）生成に対するリグニンと多糖の寄与

亜塩素酸塩処理を4回繰り返すことにより、試料中のクラースンリグニン含有は26.2%から1.4%まで大きく減少したが、管状炉熱分解によって得られた熱分解残渣（char）の収率は32.7%から27.7%へとわずかな減少を示しただけであった（Table 4-1）。一方、過ヨウ素酸処理の場合、4日間処理および7日間処理によって、試料中のクラースンリグニン含有率は、45.1%、67.6%へとそれぞれ増加し、それにつれて、charの収率も36.3%、48.6%へと増加した（Table 1）。Table 1に示したリグニン含有率（クラースンリグニンと酸可溶性リグニンの合計）、多糖含有率（100からリグニン含有率を除いた値）とcharの収率のデータから、charの生成に対するリグニンと多糖の寄与を大雑把に式で表すと次のようになる。

$$\text{charの収率（\%）} = 0.6 \times \text{クラースンリグニン収率（\%）} + 0.25 \times \text{多糖含有率（\%）}$$

このことから、charの生成に対するリグニンおよび多糖の寄与について、次のように言える。

- ①多糖類とリグニンはともにcharの生成に寄与する
- ②リグニンのほうがcharを与えやすい
- ③しかしリグニンよりも多糖類の割合が高い通常の木粉では、リグニンと多糖は同じ程度にcharの生成に寄与している

Table 4-1. Lignin content and yield of pyrolysates from samples prepared by periodate treatment or chlorite treatment of douglus fir wood meals.

Numbers (%) are based on sample before pyrolysis.

Samples		7dPL	4dPL	nw	1tw	2tw	3tw	4tw
(Yield from non-treated wood, %)		(29.9)	(46.2)	(100)	(89.1)	(83.3)	(79.8)	(77.8)
Lignin	Klason lignin	67.6	45.1	26.2	17.1	8.3	1.4	1.4
	Acid soluble lignin	n.d.	n.d.	0.3	4.2	5.4	4.8	0.4
	Total	> 67.6	> 45.1	26.5	21.3	13.7	6.2	1.8
Neutral sugar		8.8	13.4	59.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pyrolysis residue (char)	Yield	48.6	36.3	32.7	30.0	27.7	28.3	27.7
	(Carbon content, %)	(89.2)	(81.6)	(90.0)	(89.0)	(86.8)	(87.4)	(82.8)
Condensate	Tar	n.d.	n.d.	12	18	23	12	n.d.
	Supernatant	n.d.	n.d.	88	82	77	88	n.d.
Identified low molecular weight pyrolysate	Total	1.46	1.57	4.87	3.40	3.64	5.52	4.56
	Aromatic comp.	0.49	0.54	0.71	0.43	0.61	0.82	0.57
	Non-aromatic comp.	0.97	1.03	4.16	2.97	3.03	4.70	3.99
	Non-aromatic comp. without acetic acid	0.90	0.95	1.90	1.13	1.04	1.84	1.58

Note : 7dPL: obtained by 7 days periodate treatment, 4dPL: 4 days periodate treatment, nw: non treated, 1tw: 1 time chlorite treatment, 2tw: 2 times chlorite treatment, 3tw: 3 times chlorite treatment, 4tw: 4 times chlorite treatment
n.d.: not determined

3.2 芳香環を持つ低分子熱分解生成物

2章で表示した18種成分の化学構造式をFig. 4-1に再度示す。亜塩素酸処理によってリグニン含有率を減らした試料(1tw、2tw、3tw、4tw)の熱分解によって得られた液体状熱分解生成物について見ると、上澄み(supernatant)と不透明黒色オイル状の沈殿(tar)の重量比は、熱分解供試試料のリグニン含有率とは無関係であった(Table 4-1)。また、supernatantとtarを混ぜ合わせて定量した18種の低分子熱分解生成物(Fig. 4-1)の試料あたりの合計収率は、熱分解供試試料のリグニン含有率とは無関係であった(Table 4-1)。これは18種同定成分の中でacetic acid(10)が主要な部分を占めていることによるが、興味深い事に、芳香核を持った成分8種(化合物1~8)の熱分解供試試料あたりの合計収率についても、試料のリグニン含有率との間に一定の関係は見出されなかった(Table 4-1、Fig. 4-2)。しかも収率をリグニンあたりで表すと、リグニン含有率の減少とともに、むしろ増加する事がわかった。これは、Fig. 4-3に示すように、リグニン由来と考えられるguaiacol(1)、eugenol(6)、vanillin(8)の3化合物は、リグニンあたりの収率のみならず試料あたりの収率も、リグニンの減少とともに増加するためであることがわかった。phenol(3)の試料あたりの収率はリグニン含有率の減少につれて若干減少するが、この場合でも、供試試料中のリグニンあたりの収率に換算すると、リグニン含有率の減少につれて増大することになる。このようにリグニン由来と考えられる熱分解生成物の収率がリグニンの減少と共に増大するという現象が、(1)リグニン構造が特定の熱分解生成物を与えやすいものに変化した事によるのか、(2)特定の構造を有するリグニンが亜塩素酸塩処理の後に木粉中に残存するようになった事によるものなのか、あるいは、(3)リグニン含有量の減少によって木粉の反応場としての環境が特定熱分解生成物を与えやすいものに変化した事によるものなのか、今後の注意深い検討を要する。

4-methylguaiacol(2)、4-ethylguaiacol(4)、*p*-cresol(5)、iso-eugenol(7)の収率は、リグニン含有率の減少に対応した、あるいはそれ以上の減少を示した。

管状炉熱分解において観測されたこのような興味深い現象が、木材の分析的熱分解においても観測されるかどうかを確かめるために、同じ脱リグニン試料を分析的熱分解に供した所、リグニン含有率の減少

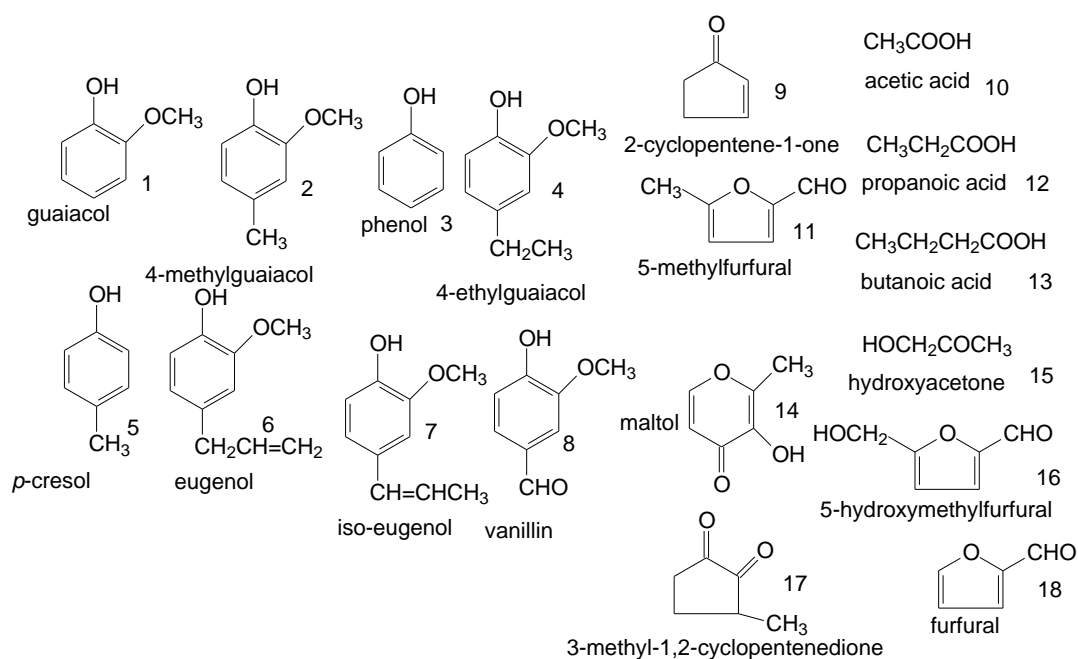


Fig. 4-1 Chemical structures of identified compounds in condensate.

に伴い、guaiacol (1)の収率が furfural (18)に比較して高くなる傾向が確認された。このことから、分析的熱分解においても、多糖類およびリグニン由来の熱分解生成物の収量が必ずしも多糖類およびリグニンの存在量に依存するわけではないことが示された。同様に、リグニン由来と考えられる分解生成物の収率がリグニン量の減少とともに増大するという現象が、化学分解法でも見られるかどうかを知る目的で、亜塩素酸処理木粉をニトロベンゼン酸化に供したところ、脱リグニンとともに木粉あたりのニトロベンゼン酸化生成物 (vanillin と vanillic acid の合計) 収率は減少したが、クラーソンリグニンあたりの収率で評価すると、亜塩素酸塩 1 回処理以後は、クラーソンリグニン含有率が減少する程高くなる傾向がみられた。このことから、亜塩素酸塩を用いた脱リグニン処理により、リグニン構造がニトロベンゼン酸化生成物を生成しやすいものに変化している事、あるいは、ニトロベンゼン酸化生成物を生じにくい構造のリグニンが除去された事が示唆された。これらの例から、リグニン由来と考えられる熱分解生成物の生成量がリグニン量に依存しないという上記の現象は、他の分解法においても見られることが確認された。

続いて、過ヨウ素酸処理によって多糖類を除去した試料について見る。この処理によって、リグニン含有率は、26.5% (未処理木粉、nt) から 45.1% (4dPL)、67.6% (7dPL) へと高くなった。芳香環を持つ成分のうち guaiacol (1)の収率は、未処理木粉 (nw)、4 日間過ヨウ素酸処理木粉 (4dPL)、7 日間過ヨウ素酸処理木粉 (7dPL) の順に、すなわち試料のリグニン含有量が高くなるにつれて、高くなる傾向が見られた。vanillin (8)は未処理木粉に比べて過ヨウ素酸処理木粉のほうが高い収率を示したが、7dPL は 4dPL と比べて低い値を示した。eugenol (6)、iso-eugenol (7)は、4dPL では nw よりも高いものの、7dPL では nw よりも低くなった。このように、guaiacol (1)の他には、リグニン量が高くなるにつれて収率が高くなると明確に結論する事のできる芳香環を有する生成物はなかった。むしろ、4-methylguaiacol (2)、phenol (3)、4-ethylguaiacol (4)、*p*-cresol (5) については、過ヨウ素酸処理木粉は 7dPL および 4dPL とともに、未処理木粉より収率が低くなった。このように芳香環を持つ熱分解生成物 2~5 の収率が低くなったために、未処理木粉に比べ過ヨウ素酸処理木粉では、リグニン含有量が高いにもかかわらず、芳香環をもつ熱分解生成物全体の収率が低くなった。このように、過ヨウ素酸処理

木粉ではリグニン量が高いにもかかわらず、芳香環を有する熱分解生成物の多くは減少した。これについては、少なくとも次の2つの可能性が考えられる。

1) 過ヨウ素酸によって木粉から多糖を除く処理過程で、リグニンも未変化ではない。特にフェノール性の芳香核では酸化反応が進行し例えばオルソキノン構造などに変換されることが知られている。ある熱分解生成物が、フェノール性の芳香核などの様に過ヨウ素酸処理で分解する部分に由来する場合、過ヨウ素酸処理によってリグニン含有率が高くなったとしても、その生成量は減少するだろう。逆に、過ヨウ素酸処理によって未変化の部分に由来する場合は、過ヨウ素酸処理によってリグニン含有率が高くなるにつれ、その生成量は増大するだろう。熱分解生成物 2~5 は前者のケースであり、生成物 1 は後者のケースであるという可能性が考えられる。

2) リグニンから熱分解生成物 2~5 が生成する機構には糖が何らかの関与をしており、過ヨウ素酸処理により糖からの寄与が減少したために、収率が低くなったという可能性が考えられる。

これらの可能性については今後さらに検討していく予定である。

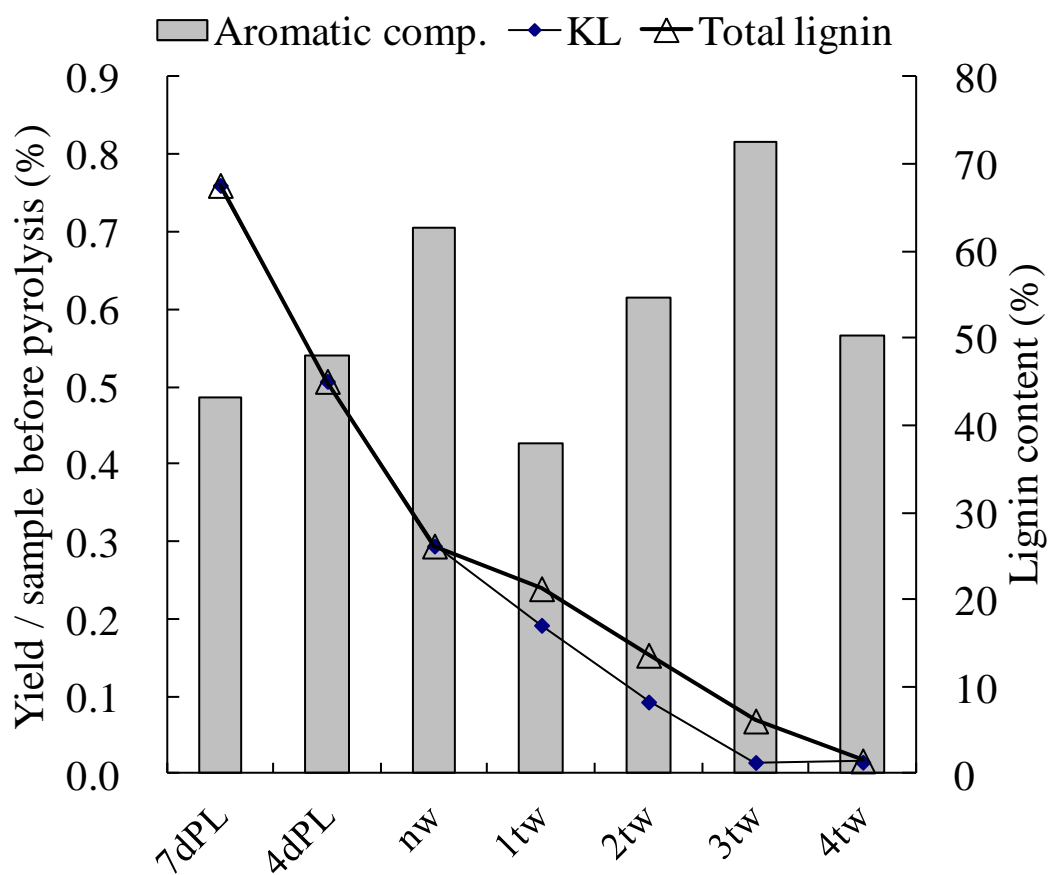


Fig. 4-2 Total yield of aromatic compounds in condensates based on sample before pyrolysis.

Notes: For 7dPL, 4dPL, nw, 1tw, 2tw, 3tw and 4tw, see Table 4-1.

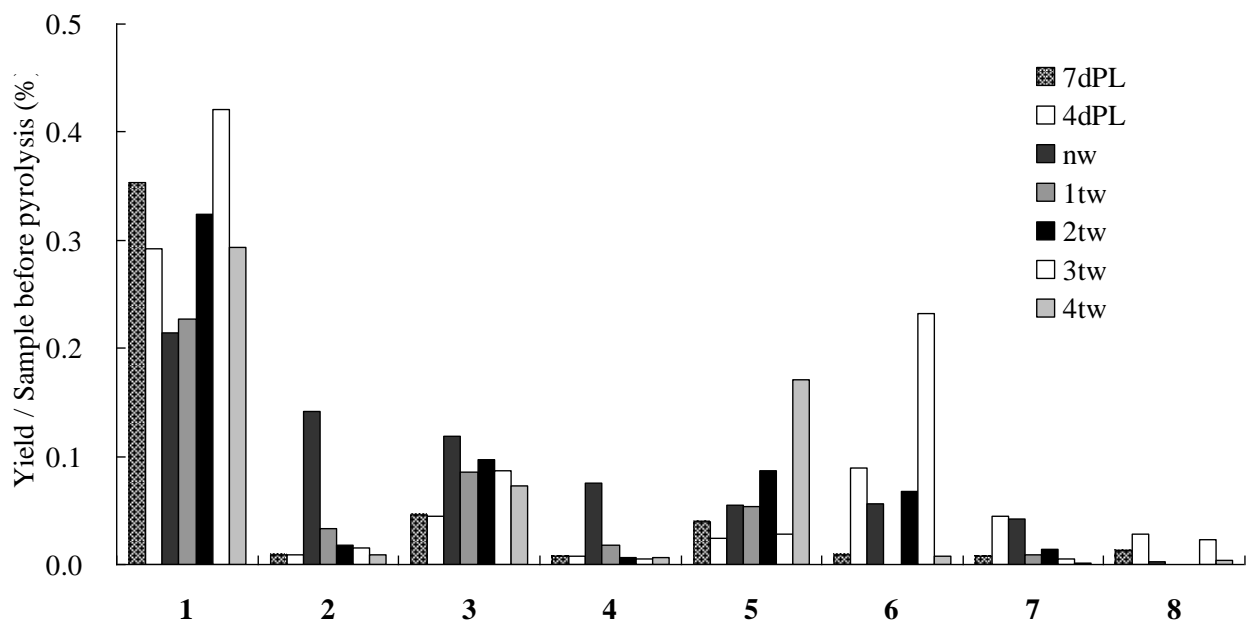


Fig. 4-3 Individual yield of aromatic compounds 1 - 8 in condensates based on sample before pyrolysis.

Notes: For 7dPL, 4dPL, nw, 1tw, 2tw, 3tw and 4tw, see Table 4-1.

For 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 and 8, see Fig. 4-1.

3.3 芳香環を持たない熱分解生成物

Fig. 4-5 に芳香核を持たない熱分解生成物の個別の収率を示す。亜塩素酸処理を行い脱リグニンすることによって多糖の含有率を高めた試料 (1tw、2tw、3tw、4tw) について見ると、多糖含有率の増加とともに収率が増加する傾向を示した芳香環を持たない熱分解生成物は **propanoic acid (12)**のみであった。**furfural (18)**の収率は逆に、多糖含有率の増加とともに、明瞭に減少した。

過ヨウ素酸酸化によって多糖類を除去した試料 (4dPL、7dPL) についてみると芳香環を持たない成分の合計収率は過ヨウ素酸処理によって激減するが (Table 4-1 と Fig. 4-4)、これは、主要生成物である **acetic acid (10)**の起源物質である多糖のアセチル基が、過ヨウ素酸処理の過程でのぞかれるためだと考えられる (Fig. 4-5)。**acetic acid (10)**を除いて考えると、芳香環を持たない熱分解生成物全体の収率は、リグニン含有量の増加 (すなわち多糖の含有量の低下) とともに明確な傾向を持って変化しているわけではないことが分かる。Fig. 4-5 に示すように、亜塩素酸処理木粉も含めて、リグニン含有量が高いものから低いものへ (すなわち多糖の含有量が低いものから高いものへ) 移るにつれ、収率がおおむね増加する傾向を示すのは、**hydroxyacetone (15)**、**3-methyl-1, 2-cyclopentanedione (17)**、**propanoic acid (12)**のみであった。典型的な糖由来熱分解生成物である **furfural (18)**は未処理木粉からの収率が最大で、過ヨウ素酸処理によっても亜塩素酸処理によっても収率が減少した。

非常に特異的と思われたのは、**2-cyclopentene-1-one (9)**ならびに **maltol (14)**である。これらは、Fig. 4-5 に示すように過ヨウ素酸処理によって収率が劇的に増加した。過ヨウ素酸処理によって酸化されるリグニンのフェノール性部位に由来する可能性が考えられよう。

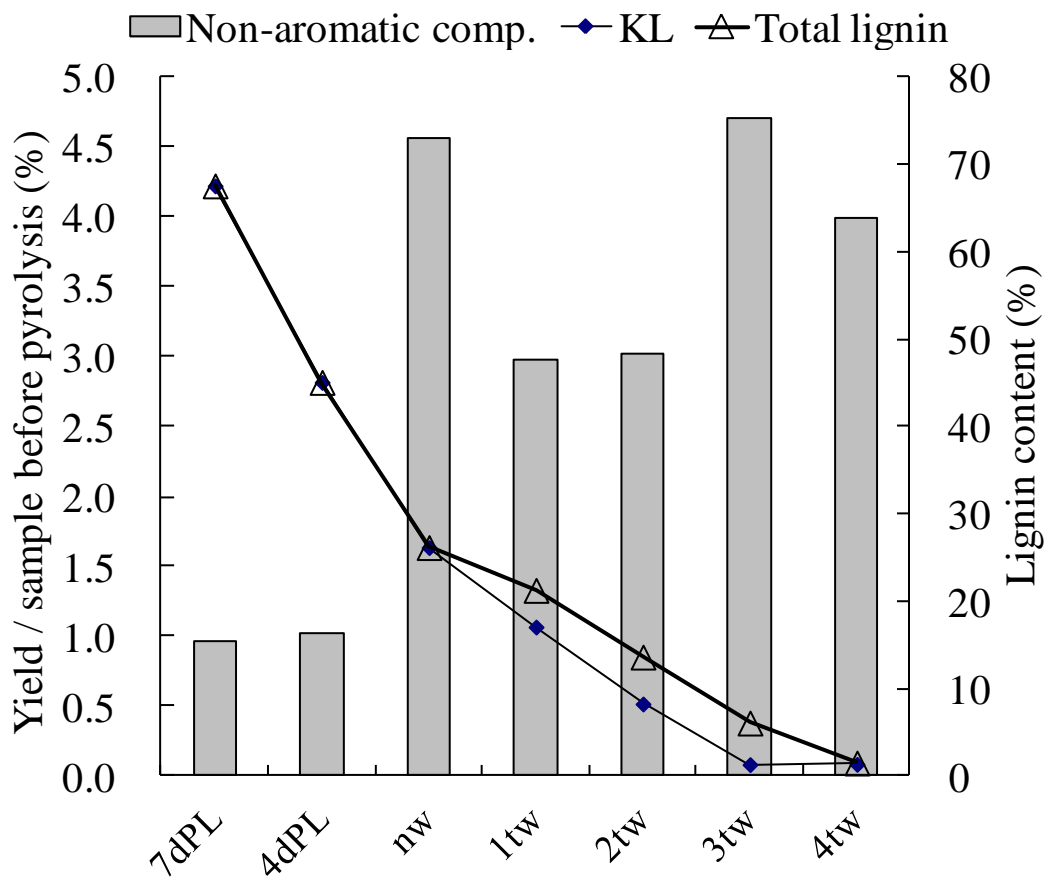


Fig. 4-4 Total yield of non-aromatic compounds in condensates based on sample before pyrolysis.

Notes: For 7dPL, 4dPL, nw, 1tw, 2tw, 3tw and 4tw, see Table 1.

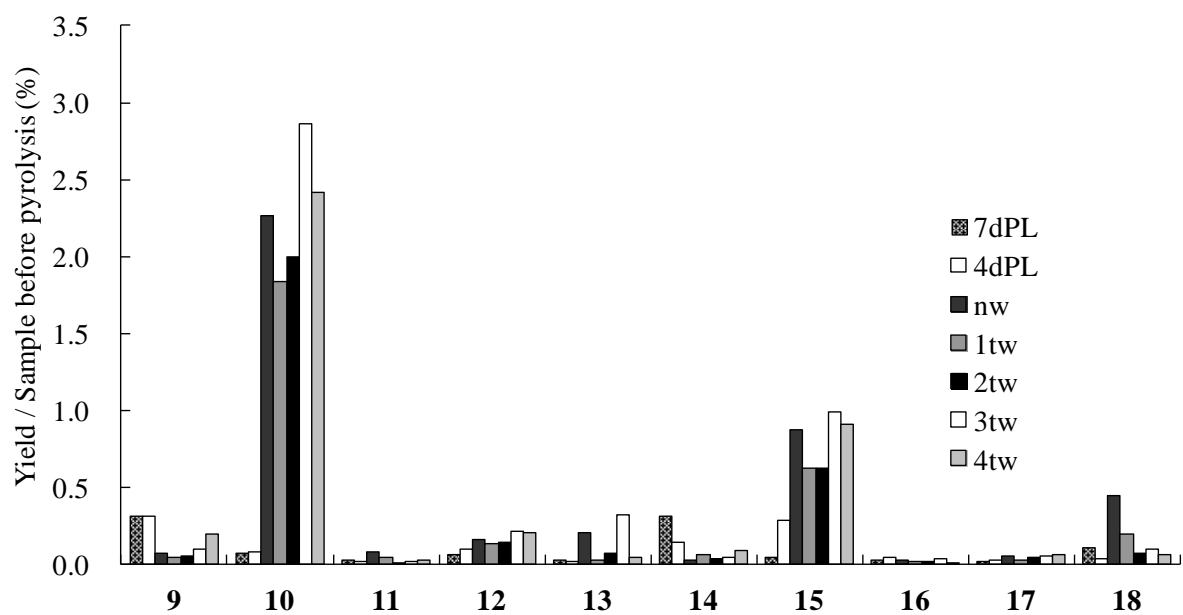


Fig.4-5 Individual yield of non-aromatic compounds 9 – 18 in condensates based on sample before pyrolysis.

Note: For 7dPL, 4dPL, nw, 1tw, 2tw, 3tw and 4tw, see Table 4-1.

For 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 and 18, see Fig. 4-1.

4. 結論

ダグラスファー木粉の亜塩素酸塩脱リグニン処理および過ヨウ素酸塩脱多糖類処理によってリグニン含有率が 1.8 から 67.6%の範囲の 7 種の試料（元の木粉を含む）を調製し、管状炉熱分解に供して熱分解生成物の性状と収率を調べた。熱分解残渣（char）の生成にはリグニンと多糖類がそれぞれ 0.6 および 0.25 ほどの変換率で関与していると考えられた。したがってリグニン含有率が 30%の木粉では、リグニンと多糖類が同じ程度熱分解残渣の生成に寄与していると考えられた。リグニン由来の低分子熱分解生成物には、リグニン含有量が低くなるほど生成量が高くなるものがあり、全体として芳香族化合物の生成量はリグニン含有率とは無関係であった。多糖類由来と考えられる低分子熱分解生成物の生成量も多糖類含有率との間に明確な関係を見出せなかった。

5. 引用文献

- 1) 種田英孝 (1989) 東京大学博士論文”クラフト蒸解における脱リグニン阻害要因に関する研究”
- 2) Swan B (1965) Isolation of acid-soluble lignin from the Klason lignin determination. Svensk Papperstid 60: 791-795
- 3) Chen C-L (1992) Nitrobenzene and Cupric Oxide Oxidations In: Lin SY, Dence CW (eds) Methods in lignin chemistry. Springer-Verlag, Berlin. pp 387-406

付録 4-1 熱分解供試試料のクラースンリグニン含有率と中性糖分析

過ヨウ素酸処理試料の構成糖分析

Sampleあたり	rhamnan(%)	arabinan(%)	xylan(%)	mannan(%)	glucan(%)	galactan(%)	total(%)	KL
木粉	0.08	0.97	3.59	11.57	41.17	2.53	59.91	26.20
4dPL	0.12	0.18	1.07	4.78	6.36	0.96	13.48	45.11
7dPL	0.12	0.12	0.57	3.24	3.95	0.78	8.79	67.61

糖の保持率(%)	rhamnan	arabinan	xylan	mannan	glucan	galactan	total
木粉	100	100	100	100	100	100	100
4dPL	71.79	8.39	13.80	19.06	7.13	17.57	10.38
7dPL	46.50	3.80	4.76	8.37	2.87	9.25	4.39

ligninの保持率(%)	
木粉	100
4dPL	79.46
7dPL	77.13

Note: For 7dPL、 4dPL、 nw、 1tw、 2tw、 3tw and 4tw、 see Table 4-1.

付録 4-2 熱分解供試試料のリグニン含有率とニトロベンゼン酸化(NBO)生成物収率

	nw	1tw	2tw	3tw	4tw
lignin content	0.26	0.21	0.136	0.061	0.018
NBO/Sample	0.62	0.36	0.26	0.2	0.19
NBO/lignin content	0.47	0.34	0.39	0.67	1.34

Note: For nw、 1tw、 2tw、 3tw and 4tw、 see Table 4-1.

第5章

総括

本研究は、木質試料の管状炉熱分解生成物の定量的研究というテーマで、熱分解生成物の、不安定性を含めた検討を行い、特に回収留分の低分子化合物の絶対収量ならびに炭素ベースでの収率を示し、炭化が最も進む条件を本研究での標準の熱分解条件とし、得られる各熱分解生成物が、試料中に含有するリグニンや多糖とどのように関連しているかを検討した。

1章では背景として、木材の熱分解について、特に、熱分解生成物のガス、液体状生成物、炭化物の収率や、液体状生成物中の低分子成分の同定・定量について、木材中のリグニン・セルロース・ヘミセルロースと各熱分解生成物との関連を説明した。液体状熱分解生成物中の低分子成分は十分に定量的検討が行われたように見える一方、生成物自体が不安定な為、エージングの影響を考慮し、再現性が得難い事も含めて評価されていなかった。また、セルロース・ヘミセルロース・リグニンの単一での熱分解条件による反応性については、良く検討されてきたが、各木材成分が共存した状態での熱分解挙動は、単一の試料では起きない相互作用が起こっていると推察される。そこで本研究ではまず、熱分解残渣、液体状生成物、そして気体の各フラクションの収率を評価するとともに、分析という観点から、短期間でのエージングの影響について考慮しながら、液体状生成物に含まれる低分子化合物の、出発木粉からの絶対収率を、熱分解条件との関連において詳しく分析し、定量的な評価を行う事を目的とした。次に、同一試料において、意図的にリグニンや多糖の含有率を変えた試料を熱分解し、各生成物の絶対収量や、液体状生成物から定量される低分子化合物が、どのような影響を受けるのか解明する事を目的として検討を行う事とした。

2章では、管状炉による熱分解条件と、木粉の熱分解生成物の組成について、そして、液体状生成物から同定・定量される成分の絶対収量について検討した。液体状熱分解生成物は、微量成分の定量を考慮し、水溶性部分とタール分アセトンにより一区分（回収留分）として分析した。しかし、木粉から重量あたり約50%の収率で得られた全回収留分に対して、同定できた回収留分の重量ベースの総量は約10%と低かった。回収留分から同定・定量された成分は18種で、最大の収率であった酢酸でさえ木粉あたりの重量収率は2.5%であった。最も

炭化が進んだのは 3.5°C/min で 600°C まで昇温する熱分解条件であり、その際得られる回収分量も最大であり、これを標準条件とみなした。一方、得られる回収分量も、各低分子成分の定量値も、同一熱分解条件においてさえ変動する為、エージングの影響が、低分子成分の定量値を低くしていると予想された。しかしながら、エージングによる重量ベースでの収量の変動は、定量値の総量を大きく低下させる程のものではなかった。また、アセトンの添加に関わらず低分子成分の総量は変動し、かつ短時間での変動幅が、本章で検討した長期間の変動幅の中で大きく表れた事から、管状炉の中を低分子成分が移動し、冷却され回収されている間にもエージングの影響が起こっているのではないかと思われた。

3 章では、重量ベースでの、回収分量中の約 90% の未同定成分を追及した。回収分量中の水分は $^1\text{H-NMR}$ 分析により、約 60% 程度である事が判明した。一方、タール分から Py-GC/MS 分析により、他の試料では主要でない、2-hydroxy-6-methylbenzaldehyde と 3-methyl-1,2-cyclopentanedione と思われるピークが見られ、これらは新たな熱分解で生成したものであると推定されたが、回収分量中の残り 30% を難揮発性物質による寄与であるとは言えなかった。そこで、TOC 測定による回収分量中の全有機炭素を検討する事で、炭素ベースでは、18 種成分は回収分量中の 40% 程度定量出来ている事が示された。即ち、元の木粉に対して、18 種同定成分の合計収率は、重量ベースでは 5%、炭素量ベースでは 8% であった。また、回収分量中の未同定成分は、炭素ベースでは、60% 程度であった。

4 章では、ダグラスファー木粉の亜塩素酸塩脱リグニン処理および過ヨウ素酸塩脱多糖類処理により、同一試料でリグニン含有率の幅広い試料（元の木粉を含む）を調製し、管状炉熱分解に供して熱分解生成物の性状と収率を調べた。熱分解残渣（char）の生成にはリグニンと多糖類がそれぞれ 0.6 および 0.25 ほどの変換率で関与していると考えられた。したがってリグニン含有率が 30% の木粉では、リグニンと多糖類が同じ程度熱分解残渣の生成に寄与していると考えられた。リグニン由来の低分子熱分解生成物には、リグニン含有量が低くなるほど生成量が高くなるものがあり、全体として芳香族化合物の生成量はリグニン含有率

とは無関係であった。多糖類由来と考えられる低分子熱分解生成物の生成量も多糖類含有率との間に明確な関係を見出せなかった。

今後、回収留分中の未同定成分のさらなる追及には、低分子成分を18種以上同定・定量する必要もあるだろうが、寧ろ難揮発性物質に着目した検討が必要であると思われる。他の低分子成分と難揮発性物質を分離する溶媒抽出による定量を検討したい。しかしながら、低分子成分の絶対収量が大変少ないと言う事は、大きな問題である。リグニン由来と思われる低分子成分の絶対収量が、リグニン量に無関係である事、そして過ヨウ素酸処理によって酸化されるリグニンのフェノール性部位が強く影響しているかもしれない事が考えられた。この事から、木材の熱分解において、選択的な酸化や、簡便な化学処理を前処理とした、特性の低分子成分の収量の変化を検討するような研究の発展を期待する。こうした研究は、やがては生理活性の高い低分子成分を木酢液から効率よく得るような成果にもつながるかもしれない。

謝辞

本研究を進めるにあたって、終始懇切丁寧な御指導、そして御助言を賜りました東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻木材化学研究室の松本雄二教授に心から御礼申し上げます。私の研究について御助言と励ましを常に与えて下さった東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻木材化学研究室の横山朝哉准教授に深く感謝致します。私の研究の方針についてだけでなく、生活についても数多くの相談相手となって下さった、東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻木材化学研究室の秋山拓也助教に心謝致します。

当研究室を卒業されたサトウ製菓の伊藤宏昭様、王子ホールディングスの中村裕貴様、三菱レイヨンの小西史子様は、当時同期として共に研究活動をする中で、大変励まされました。本当にありがとうございました。

当研究室の後輩であり、夫でもある山岬崇之さんは、研究だけでなく、生活面、精神面においても並々ならぬ支援をして下さりました。私の研究を影で支えて下さった事をここに深く感謝致します。また、私の応援を今でも天国でして下さっている父に深く感謝します。完成した本論文を見せられない事が大変残念でなりません。また、これまでずっと私の応援をして下さった、私の母に深く感謝致します。

最後に、これまで木材化学研究室の皆さん、Bits の会社の皆さん、桐蔭横浜大学の杉本研究室および佐野研究室の皆さん、博士課程及び、その後の社会人の間、研究活動を支えてくださったたくさんの方々へ、本当にありがとうございました。

2014年 吉日

錦織 香

投稿論文一覧

1. 錦織香, 勝亦京子, 横山朝哉, 松本雄二, 木質試料の熱分解生成物の定量的検討, (第 1 報) アカマツ木粉の管状炉による熱分解, 木材学会誌, (submitting)
2. 錦織香, 勝亦京子, 秋山拓也, 横山朝哉, 松本雄二, 脱リグニンあるいは脱多糖類処理によってリグニン含有率を変えた針葉樹材の熱分解生成物の性状, 紙パ技協誌, (accepted)