

シリーズ

化学加工で木材の需要拡大を図ろう

(4) 木材のガス化と可溶化

—ウッドケミカルス原料として—

北海道地域産業開発センター

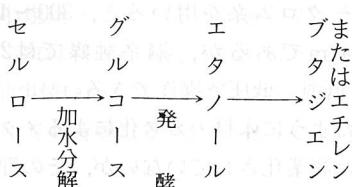
会長 榊原 彰



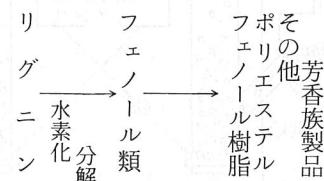
1. 緒言

化学工業は1950年代、60年代の日本の産業の高度成長を支えた主要生産部門の一つであり、この成長の主役は石油化学工業であった。しかし、それは1973年の石油危機以来、成長が鈍化し始めた。現在、小康をえているとはいっても、今後の世界情勢、経済動向などにより、石油化学の将来は決して安定なものとはいえない。とくに資源的背景を考慮すれば、ポスト石油の代役は今から育てておく必要がある。石炭はその有力候補ではあるが、バイオマスとくに木材資源は再生産性とガス化の容易さの故に、最も注目すべき対象である。

それでは、この木材資源が果たして石油に替わりうるであろうか。Goldstein¹⁾によると、合成樹脂、合成繊維、合成ゴムのうち95%はエチレン、ブタジエン、フェノールから誘導しうるとしているが、これらの物質はすべて木材の化学変換により得られるものである。エチレンとブタジエンはエタノールから作られ、そのエタノールはセルロースの加水分解物、グルコースの発酵によって生成する。



一方、フェノール類はリグニンの水素化分解により容易にえられる。



ほかにセルロース、ヘミセルロースからは種々の单糖類、オリゴ糖類がえられるから、石油化学よりはるかに広範囲のケミカルスが製造できる。そのためには、木材の化学変換が必要であり、その第1ステップが木材のガス化と木材成分の分離(部分可溶化)である。

2. 木材のガス化

木材を原料とした直接燃料用のガス化技術は、米国を中心に欧州、日本等において活発に研究、開発が進められている。その中には商業ベースの大型プラントまで建設されたものもある。しかし、ケミカルスすなわちメタノールを目的とした合成ガス製造のための開発研究では基礎段階か、パilot plantの段階であり、商業化には至っていない。

(イ) 木材ガス化炉

石炭のガス化では、その技術は完成されているが、木材の場合、原料の性質から特殊な開発研究を必要とする。ガス化炉としては、たて型(あるいはシャフト型、移動床、固定床等)、流動床型、多段型、ロータリーキルン型、傾斜型、浮遊床型等多種類であるが、メタノール用の木材ガス

化には2塔式流動床が最も適しているといわれる。ほかにも開発中の炉はあるが、紙数の都合上、この炉についてのみ簡単に説明する。

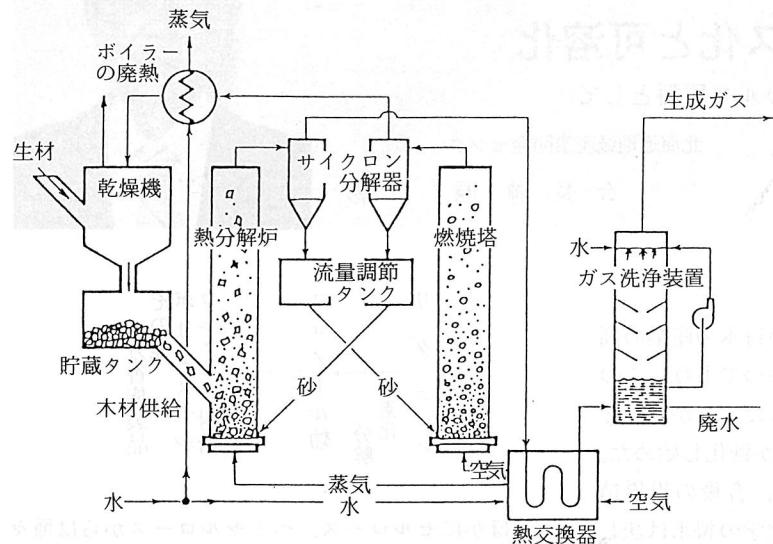


図1 Battelle Columbus Laboratory 木材ガス化炉
商業化時の想定フロー²⁾

表1 原料ガスの組成および性状

| ガス成分 | 単位 | 分解温度 | 分解温度 |
|-------------------------------|-------|--------------------------|--------------------------|
| | | 690°C 原料ガス温度 640°C | 800°C 原料ガス温度 750°C |
| N ₂ | 容量(%) | 0.64 | 0.82 |
| H ₂ | " | 4.31 | 5.56 |
| CO | " | 7.90 | 10.10 |
| CO ₂ | " | 5.11 | 6.37 |
| CH ₄ | " | 2.80 | 3.55 |
| C ₂ H ₆ | " | 0.20 | 0.25 |
| C ₂ H ₄ | " | 0.71 | 0.93 |
| C ₃ H ₆ | " | 0.31 | 0.39 |
| C ₂ H ₂ | " | 0.02 | 0.03 |
| C ₅ H ₈ | " | 0.20 | 0.20 |
| H ₂ O | " | 77.77 | 71.77 |
| タール | " | 0.01 | 0.01 |
| R-Cl | " | 0.02 | 0.02 |
| H ₂ | ppm | 10 | 25 |
| R-SH | " | 24 | 19 |
| HCl | " | 3 | 9 |
| NH ₃ | " | 8 | 13 |

その代表例は商業ベースのBattelle Columbus Lab (米国) ガス化炉²⁾である。そのフローを図1に示した。この炉は二つの異なる粒径の熱媒体

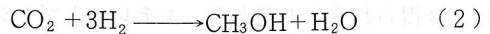
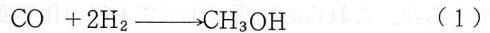
(砂) を使用する2塔の流動層を有し、鋸屑状の木粉は熱分解炉内でガス化される。生じたチャーおよび微細粒子はガスと共に移動し、サイクロンで回収され、燃焼塔へ送られる。この中でチャーは燃焼され、熱媒体の砂を加熱する。

ブラジルのような木材資源に富んだ国を対象にした、原木約8,000トン(水分50%)／日処理、メタノール約1,000トン／日を製造する木材の完全ガス化工場の概念

設計が日本でなされている³⁾。分解温度800°Cの場合、生成するガスは82.5wt%，チャー14wt%，タール0.5wt%，生成水3wt%である。生成ガスの組成および性状は表1のとおりである。

(ロ) メタノール製造

前記のような分解炉から生成したガスがメタノール合成用の原料ガスとなる。その基本反応は、



したがって、原料ガスは H₂ : CO を 2 : 1 にする必要があるが、そのためには原料ガスを水性ガス反応によりシフト化させる。反応条件は触媒として亜鉛—クロム系を用いると、300~400°C, 300~350atm であるが、銅系触媒では270°C, 100atmと低温、低圧で操作できる。

前述したように木材のガス化によるメタノール合成はまだ商業化されていないが、その理由は木材価格にある。経済性を上げるにはプラント規模の大型化が必要であるが、木材の場合は特殊な地域を除いては困難である。

(ハ) プラント規模と経済性

一般に装置工業ではプラント規模が経済性を左右する。Pacific Northwest Laboratory (PNL)⁴⁾では、二つの異なったプラント規模 (200, 2,000 トン/日) について経済評価を行っている。木材価格とメタノール価格 (1980年時点) の影響についても検討されており、それは図2に示した。こ

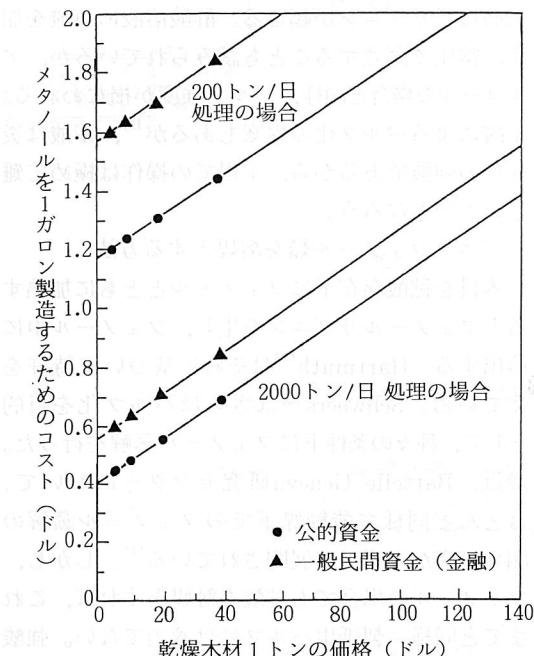


図2 プラントの規模、木材価格のメタノール製造コストに与える影響⁴⁾

れによると、メタノール価格は200トン/日プラントは2,000トン/日に比べて、2~3倍割高となっている。木材を原料とする場合、大規模プラントならば現在のメタノール価格と競合可能であるが、小規模プラントでは困難と結論される。しかし、これは将来ともそうであるとは限らず、今後の石油事情いかんによることはいうまでもない。また現在でも特殊な地域、状況下では可能と思われる。

装置規模に関連して、参考のため南アフリカの例を紹介しておく。南ア共和国は石炭を原料としてFischer-Tropsch法 (FT法) による液体燃

料の製造を行っている唯一の国である。そのプラントはSasol Iと称せられ、ルルギ式加圧ガス化炉 (600トン/日×13基、900トン/日×4基) が稼動している。最近完成したSasol IIでは改良炉Mark 1 Vを9基4列、合計36基設置して、840万トン/年の石炭をガス化して、自動車燃料150万トン/年、エチレン18.5万トン/年、化学製品8.5万トン/年、タール製品18万トン/年、アンモニア10万トン/年、硫黄9万トン/年の生産を行っている。さらにSasol IIIも生産に入ると、南アの石油需要量2,000万kl/年のうち50~60%をまかなえるという。しかし、このようなことは例外で、このプラントが商業的に成立しているのは石炭が超安価で、特殊な経済環境にあるからである。

なお、このFT合成法に関しては日本においても戦時中、滝川市に工場が建設され、短期間ではあるが、生産が行われた。その反応は触媒存在下に下記のように進行し炭化水素が生成する。



3. 木材の部分可溶化分別(Wood refinery)

木材からケミカルスをうるためにガス化も一手段であるが、より効果的な手段は木材主要成分の有機溶媒による分離・分別であろう。それは、ガス化が各組成の特徴を無視した分解法であるのに対して、分離法はそれぞれの成分の特性を生かした利用が可能となり、それだけに付加価値も高まるからである。木材の直接液化法⁵⁾は液体燃料製造の興味あるアプローチではあるが、ケミカルスの目的には適当とはいえない。

有機溶媒と水の混液により木材のソルボリシス (加溶媒分解) を行うと、セルロースは纖維状に残り、リグニンとヘミセルロースは溶出する。そこで、この3成分を分離したうえでそれぞれの特質に応じて、別個にケミカルスに変換することができる。このようなプロセスをWood fractionationあるいはWood refineryなどと称している。木材の爆碎法もある程度、各成分に分離可能であるが、不十分なことと与えられたテーマからやや

逸脱するので、ここでは省略する。

(イ) 木材のソルボリシス（加溶媒分解）

木材を有機溶媒で加熱して成分の一部を溶出することを慣例的にオルガノソルブ法と称しているが、水を加えるのが一般的であるから、反応面からしてソルボリシス（Solvolysis）という一般名の方が合理的と思われるのであえて使用した。

エタノールと水による蒸煮でパルプ製造を試みたのはKleinert⁶⁾が最初である。その後、他のアルコール類やギ酸、酢酸のような有機酸を用いるもの、フェノール類を用いるもの等、多くの提案がなされた。これらのあるものは現在、新パルプ化法として開発途上にあるが、木材の全成分を有効利用しうる次代のプロセスとして注目されている。

(ロ) アルコールを溶媒とする方法

Kleinert⁶⁾の方法によるエタノールと水（4：6）で185℃に木材を加熱する場合、スプルース材では60分、ポプラ材では30分で、共に約85%の脱リグニンが起こるとされた。しかし、実際にはそれほど脱リグニンは容易でなく、スプルース材ではわずか77%程度という追試の報告⁷⁾がある。この理由は、通常の回分式では反応が不十分で、常に新鮮なアルコールを送って蒸煮する必要があることによる。したがって脱リグニンの促進には塩酸等の強酸触媒を添加する方法も提案されたが、セルロースの部分的分解によりパルプ強度を低下させてしまう。

このアルコール・プロセスでは、蒸解後、反応液の蒸留時にアルコール濃度が低下すると、リグニンが沈んでしまう。残液中にはヘミセルロースとその分解物が溶解しているから、木材の主要成分の分離が可能となる。しかし、一般に針葉樹の脱リグニンが困難なことが欠点である。

最近、カナダでアルカリ土類金属を触媒とするメタノール一水系によるプロセスが報告された⁸⁾。この方法は脱リグニンにすぐれ、パルプの強度もクラフトパルプのそれに近いと報じている。しかし、その前処理に鉱酸を用い、アルカリ中和するなど工程が複雑化するのが欠点である。

(ハ) 有機酸を溶媒とする方法

水を含む酢酸はリグニンを溶解する。この性質を用いて脱リグニンする方法の古い特許⁹⁾があるが、最近、再び取り上げられている¹⁰⁾。その結果によるとアスペンチップを酢酸水溶液（50～87%）中に160～185℃で1～2時間蒸煮すると、脱リグニン（67.4～89.9%）され、収率50～60%でパルプが得られた。酸酢濃度が高くなるにつれて選択的な脱リグニンが起こる。酢酸溶液に塩酸を加え、常圧で蒸煮することも試みられているが、アルコールの場合と同様、パルプ強度が損なわれる。ギ酸によるパルプ化の提案もあるが¹¹⁾、ギ酸は炎症性の強酸であるから、工場での操作は極めて難しいものとなろう。

(ニ) フェノール類を溶媒とする方法

木材を鉱酸存在下にフェノールとともに加熱するとフェノールリグニンを生じ、フェノール中に溶出する。Hartmuth¹²⁾はそれに基づいて特許をえている。Schweers¹³⁾はさらにパルプ化を目的として、種々の条件下にフェノール蒸解を行った。最近、Battelle Geneva研究センターにおいて、ほとんど同様な酸触媒下でのフェノール蒸解の開発研究が大規模に展開されている¹⁴⁾。しかし、フェノールの場合でも鉱酸を触媒とすれば、これまでと同様、製紙用パルプには適当でない。強酸触媒法はある程度のセルロースの損傷は問題とならないケミカル専用のプロセスとして考えた方がよい。

これに対して鉱酸を加えずに、フェノール類混合物（クレゾール類を含む）と水によるパルプ化法が開発中である¹⁵⁾。この方法ではセルロースに対する化学的影響が少なく、パルプ強度もほぼクラフトパルプ並みである。しかし、弱酸性蒸解であるから引裂強度はやや弱いが、亜硫酸パルプより強い。このパルプは酵素糖化でほとんど100%糖化するので、木材の化学変換法としてもすぐれている。このプロセスの特徴は、溶媒としてフェノール、クレゾール、キシレノール、グアヤコール等の混合物でもよいことであり、それは取りもなおさず、リグニン分解物である低分子フェノー

ル類で自家補給が可能なことを意味する。蒸煮後はパルプをろ別し、反応液を冷却すると、2層に分離する。水層にはヘミセルロース、有機層にはリグニンが溶解するので、木材の3主要成分が完全に分離されるわけである。その物質収支の1例を図3に示した。

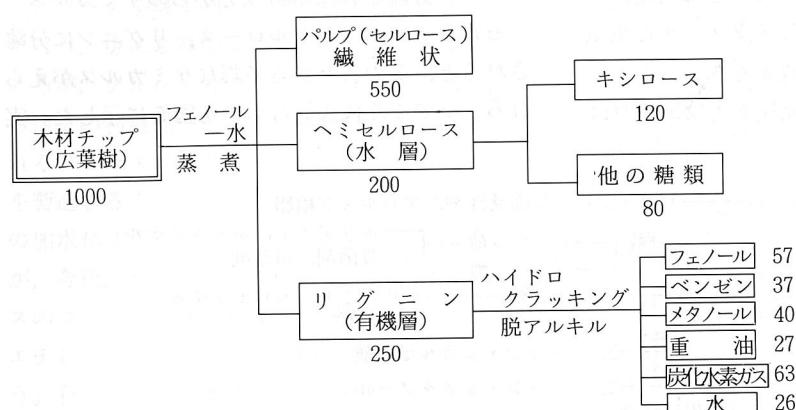


図3 広葉樹チップのソルボリシス物質収支

4. 木材成分からのウッドケミカルス

これまで述べてきたように、木材をケミカルスに変換するためにはガス化か、またはソルボリシス(Wood refinery)がまず必要である。次にガス化によってえられた合成ガスからのメタノールおよび分離した木材成分から、どのようなケミカルスがえられるかについて簡単に述べる。

(イ) メタノールをベースとするケミカルス

合成ガスからのメタノール合成については既に述べた。このメタノールはおそらく液体燃料として、将来、内燃機関用にも使用されると思われるが、もちろんケミカルスの出発物質としても重要なものである。メタノー

| | |
|--------------|---|
| —ホルムアルデヒド | 熱硬化性樹脂——電気通信材料、積層品、成型品、木材接着剤、化粧板、塗料、繊維加工剤 |
| —ヘキサメチルテトラミン | ゴム加硫促進剤、発泡剤、硬化剤、医薬等 |
| —グリコール酸 | 洗剤用ビルダー、洗浄剤等 |
| —ペンタエリスリトール | 塗料、樹脂、合成乾性油、可塑剤等 |
| —トリメチルプロパン | アルキッド樹脂、塗料、ポリウレタンホーム等 |
| —パラホルムアルデヒド | 合成樹脂、ビニロン、殺菌消毒剤等 |
| —ポリホルムアルデヒド | 合成樹脂等 |
| —多価アルコール | エチレンギリコール等 |
| —拔染剤 | 綿布、絹、毛の拔染、脱色剤等 |
| —酢酸 | 酢酸ビニル、無水酢酸、酢酸エステル、アセトン、医薬品、繊維加工、染色、食品調味料等 |
| —エチルアルコール | 合成飲料、溶剤、燃料、不凍剤、酢酸エチル、エチルエーテル、エチレン、医薬等 |
| メタノール | アセトアルデヒド——有機工業薬品、染料、樹脂、可塑剤等 |
| | —ジメチルエーテル——冷却剤、オレフィン、ガソリン等 |
| | —クロロメタン類、モノクロルメタン、ジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素——溶剤、樹脂、医薬、消火剤、殺虫剤、燻蒸剤、ドライクリーニング等 |
| | —スチレン——合成樹脂、イオン交換樹脂等 |
| | —SCPシングルセルプロテイン——飼料等 |
| | —MMAメタクリ酸メチル——有機ガラス、合成樹脂、レンズ、光ファイバー等 |
| | —MTBEメチルターシャリーアミルメチルエーテル——ガソリン添加剤等 |
| | —TAMEターシャリーアミルメチルエーテル——ガソリン添加剤等 |
| | —溶剤、燃料、エステル、ペイント、香料、ドライクリーニング、ワニス等 |
| | —オレフィン類、エチレン、プロピレン、ブテン等 |
| | —ガソリン代替 |

図4 メタノールからの誘導体と用途³⁾

ルから誘導されるケミカルスを図4に示す。

現在、メタノールの約60%はホルムアルデヒドの製造に用いられており、ホルムアルデヒドはフェノール樹脂、尿素樹脂、ポリアセタール樹脂には欠かせない原料である。とくにポリアセタール樹脂は将来、メタノールが大量、かつ安価に入手しうるようになれば汎用樹脂として大きな用途が期待できる。ホルムアルデヒドはメタノールと空気を触媒上に通すことにより生成する。

メタノールを接触的に一酸化炭素と反応すれば

酢酸となる。最近このプロセスによる工場が稼動を始めており、またメタノールを脱水してC₂～C₅のオレフィンに変換し、合成ガソリンを製造することも可能で、検討が進められている。その他多種類のケミカルスが誘導されることは図4のとおりであるが、詳細は省略する。

(ロ) 分離された木材成分からのケミカルス

セルロース、ヘミセルロース、リグニンに分離されると、その各々から多彩なケミカルスがえられる。そのごく代表的なものを図5に示した。実

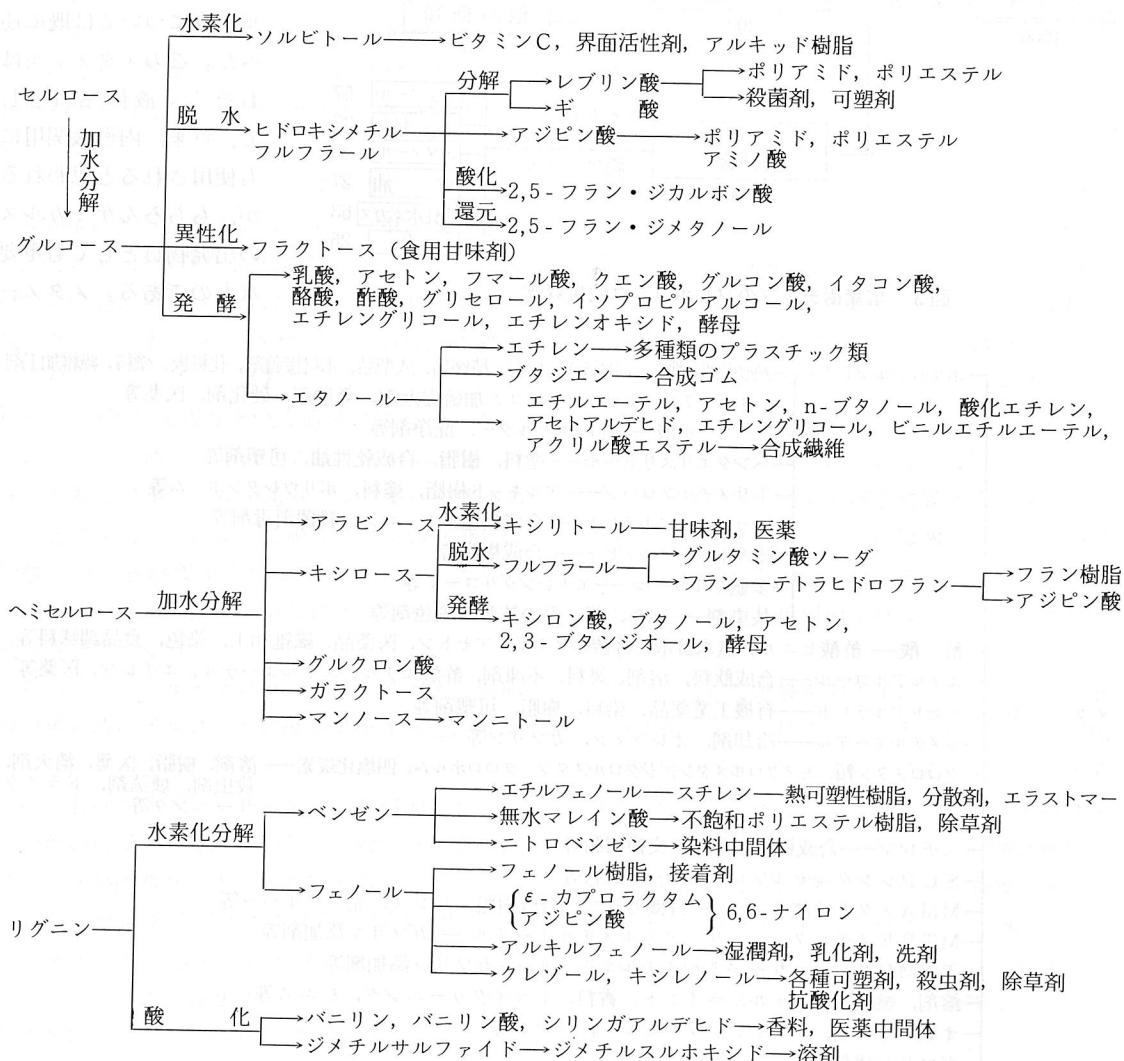


図5 セルロース、ヘミセルロース、リグニンからのケミカルスと用途

際ははるかに多種類のケミカルスに誘導されるのであるが、ここでは要約するに止めた。

機能性セルロース誘導体として高分子のまま利用する場合もあり、その代表例はCMC（カルボキシメチルセルロース）、アセテート、ニトレート等で、これらは既に古くから市販されている。セルロースを酵素的に加水分解するとグルコースとなり、更に変換を受けて多くのケミカルスを与えるが、グルコースのエタノール発酵により、さらにその利用面は拡大される。将来とくに注目されるプロセスはエタノールの脱水によりエチレンを製造することである。現在は逆方向でエチレンの加水によりエタノールの合成がなされているが、今後、石油事情が悪化して、ペトロケミカルスのコストが高騰すれば、発酵エタノールからのエチレンがケミカルス出発物質の主役となるだろう。石油化学の主体はエチレンの化学であり、この点のみを考えても木材がポスト石油の重要な資源となりうることがわかる。

ヘミセルロースからのキシリースも多方面の用途がある。もし大量の生産が行われ、安価に供給できれば、キシリトールあるいはキシロビオースは甘味剤（とくにダイエット用）として多量の需要が期待されよう。

リグニンからはフェノール類、ベンゼン等の芳香族ケミカルスが誘導されるから、ほとんど現在の石油化学を完全にカバーしうるし、さらに別な新化学製品を生み出すポテンシャルをもっている。

このように、木材を原料とする化学製品の可能性は十分期待できるものであるが、これらが全面的に商業化されるのはもう少し先のことになるかも知れない。しかし、必ずしも現在では不可能というわけではなく、限定条件下では現実性がある。例えばパルプのように、既に製品として安定なマーケットを有するものでは、副生物であるヘミセルロース、リグニンからのケミカルス生産をすればよい。わが国では、年間約1,000万トンのパルプ生産量があり、仮にソリボリシス法で生産すれば、それに相当する量のヘミセルロース、リグニンが副生する。それはケミカルス資源量とし

て十二分である。準備的段階として、今は出発点をこの辺におくのが現実的と思われる。

パルプ工業と離れて、小規模なプラントでも、セルロースの機能性物質など付加価値の高いものを製品にするならば、なお可能性は残されている。

引用文献

- 1) I. S. Goldstein : Science **189**, 847 (1975)
- 2) H. F. Feldmann et al. : Operation of a Multi-Solid Fluidized Bed Gasification Process Development Unit. 1981
- 3) 財団法人エンジニアリング振興協会、日揮株式会社、月島機械株式会社：昭和56年度 木材のガス化による燃料油生産に関する調査（概念設計）報告書 pp58 (1982)
- 4) L. K. Mudge et al. : Economics of Methanol and SNG Production from Biomass via Catalytic Gasification. 1981
- 5) 柳原彰、枝重有祐、金崎誠一：北大演習林報告 **41**, No. 2, 599 (1984)
- 6) T. N. Kleinert : Tappi **57**, 99 (1974)
- 7) M. Baumeister E. Edel : Das Papier **34**, V9 (1980)
- 8) L. Paszner and N. C. Behera : Holzforschung **39**, 51 (1985)
- 9) G. Gerrit et al. : U. S. Patent 3,553,076 (1971)
- 10) R. A. Young and J. L. Davis : Holzforschung **40**, 99 (1986)
- 11) M. Bucholtz and R. K. Jordan : Pulp & Paper, Sept. 102 (1983)
- 12) R. Hartmann : German Patent 326,705, 328,783 (1919)
- 13) W. Schweers and M. Rechy : Das Papier **26**, 585 (1972)
- 14) A. Johansson et al. : Battelle Geneva Research Centers Energy from Biomass 2nd Conference, A. Strub et al. (eds.) September, 1982
- 15) A. Sakakibara et al. : Holzforschung **38**, 159 (1984)

著者略歴 柳原 彰（さかきばら あきら）

昭和19年 北海道帝国大学工学部燃料工学科卒業
昭和21年 北海道立林業試験場勤務
昭和22年～39年 農林省林業試験場勤務
昭和39年～60年 3月 北海道大学農学部教授
昭和60年 3月 定年退官
学位 工学博士
現職 北海道地域産業開発センター会長

「化学加工で木材の需要拡大を図ろう」は

- (1) 木造住宅と火災（4月号）
 - (2) 木材の防腐処理（5月号）
 - (3) WPCの性質と利用（6月号）
 - (4) 木材のガス化と可溶化（7月号）
- の4回連載です。