

## 木材の炭化過程に関する研究

栗 山 旭<sup>(1)</sup>

Akira KURIYAMA: A Study on the Carbonization Process of Wood

**要 旨:** スギ材, コナラ材などの木材ブロックとこれらのホロセルロース, セルロース, リグニンなどの単離主要成分およびろ紙を試料として炭化を行い, その炭化経過と得られた加熱温度別炭化物の各種分析法による結果から木材の炭化過程における化学変化と構造の変化について解析した。

これらの試料と試料中の未反応成分の重量残存率曲線は従来の TG 曲線における窒素気流中と制限空気流中で得られたパターンにきわめて類似し, 炭化と燃焼の関係を同じ試料で示すような結果を得た。次に加熱温度別炭化物の赤外線吸収スペクトル, 元素分析結果の解析から, 炭化中の木材成分の熱分解とその後の炭素結晶の成長すなわち 900°C までの炭化過程を明らかにした。

さらに木材ブロック試料の重量残存率曲線, 減量速度曲線および示差温度曲線ならびに黒炭がまの炭材における示差温度曲線などの結果と前述の結果を併せ検討し, 比較的ゆっくり加熱したときの木材の炭化過程は, 熱軟化と脱ガス, 乾燥, 各成分の分解過程を経て, 450~1,000°C における縮合多環芳香族化と炭素 6 員環網状平面構造の成長による木炭の生成に至る過程についてより明確な説明を加えた。

## 目 次

I 緒 論	8
1. 製炭技術と木材の炭化過程	8
2. 本研究の目的と概要	9
II 木材および木材成分の木炭過程における変化	9
1. 序	9
2. 400°C までの木材ブロックの熱分解	10
3. 400°C までのセルロースとリグニンの熱分解	21
4. 900°C までの木材および木材成分の炭化過程における変化	26
5. 小 括	45
III 木材ブロックおよび黒炭がま内中央部炭材の炭化過程とその熱的挙動	47
1. 序	47
2. 木材ブロックの炭化過程とその熱的挙動	47
3. 黒炭がま内中央部炭材の炭化過程とその熱的挙動	55
4. 小 括	62
IV 総 括	63
引用文献	64
Summary	70

## I 緒 論

## 1. 製炭技術と木材の炭化過程

木材は炭がまやレトルト内で加熱されると400°C以上で木炭に変化することは古くから知られ、実用化されている。この炭化過程についての科学的研究は、J. C. CHORLEY ら (1892)<sup>1)</sup>、P. KLASON ら (1909, 1910)<sup>2)</sup> によって開始され、その後多くの人々によって数多く発表されている。とくに1960年以降の研究は最近の高度に発達した分析機器を用いて行われたもので、量質共にそれ以前のもの比べて格段に発展している。しかし、これらの最近の研究ではそのほとんどが微量の試料を用いて行われているので、実際の製炭現場で用いられる大きさの木材の場合も同様な結果が得られるかどうかという疑問がある。実用的立場からみると最近の進歩した研究手法を取り入れた大形あるいは大量試料の実験データとその解析が必要であろうと考えるが、今のところそのような報告は見当たらない。

炭がまによる塊状木炭は、原料木材と炭化法のそれぞれの条件によっていろいろな性質のものが得られる。したがって、製炭の現場では使用目的に適した品質の一定な木炭を常に生産するために原料木材と炭化法の条件がある範囲内に制限されているのが普通である。これらの条件の範囲内で製炭を実行するならば炭化は順調に進行して使用目的に適合した、いわゆる良質の木炭を作ることができる。このような炭がまにおける製炭技術の内容は、すでに長い間の経験から得られたものである。

原料木材は、一般に伐採、調材、気乾の各工程を経て炭がまに入れられる。これらの工程で、原料木材が径4~20 cm、水分含有量(湿量基準)30~40%に調整される(長さは炭化法によって異なる)。炭がまにおける加熱の方法は、一般に昇温加熱で100~400°C間の温度上昇速度は20°C・時<sup>-1</sup>以下を基準としており、乾留の場合の30~50°C・時<sup>-1</sup>よりもゆるやかに炭化が進行するように操作される。日本における炭がまでは、その後多量の空気を導入して最高温度700~1,000°Cまで昇温される。このように炭がま製炭では炭化終了まで長時間を要するが、比較的硬度の高い木炭が収量よく得られる。

日本の炭がまによる製炭試験では、炭化温度経過の測定が三浦伊八郎ら(1921)<sup>3)4)</sup>によって初めて行われて以来重要な試験項目となっている。この測定は炭がま内における原料木材の炭化過程と炭化操作の関係を知るための簡易なすぐれた方法である。この炭がまにおける炭化温度の経過と木材の炭化過程との関係をさらに詳しく調べるためには、別に室内における最近の研究手法によるモデル炭化実験を行って同様な方法による炭がまの試験結果と比較検討することが必要であろう。既往のモデル炭化実験による研究<sup>5)~17)</sup>は、そのほとんどが1960年以前に行われたもので最近の研究手法によるものではなかった。

木材の熱分解過程はヘミセルロース、セルロース、リグニンの各成分の熱分解が相互に影響し合いながら進行すると考えるならば<sup>18)~20)</sup>、加熱温度の上昇速度が比較的小さいということは、次の理由により木材の炭化過程を調べるに当たって問題解決の糸口になろう。木材の熱分解過程において、試料の大きさが小さいときは一般に昇温速度がおそいほど次のことがいえる<sup>9)20)21)</sup>。(1) 3主要成分のそれぞれの分解反応の分離が比較的よくなり、180~400°Cの間に少くとも3段階の反応が現われる、(2) 分解による吸発熱ピークが小さくなるとともにブロードとなる、(3) その各ピーク温度が低い方へ移動するから低温で熱分解が進行する、(4) 重量減少速度がゆるやかとなる、(5) 熱分解に要する時間が長くなるが、炭化物の収量が高くなる。炭がま製炭法では、乾留法に比べて上記の特徴がよく生かされているといえる。

既往の木材および木材成分の熱分解に関する報告の中で製炭技術に直接関連したものは前述のように比

較的少ないけれども乾留、乾留生産物、燃焼、難燃化、劣化、低温熱処理などに関係の深い研究の最近の著しい発展は、熱重量測定 (TG)、示差熱分析 (DTA)、ガスクロマトグラフィー (GC)、赤外線吸収スペクトル分析 (IR) などの新しい実験手法によるものである。これらによる既往の研究は、試料や加熱速度などの条件が炭がまによる製炭条件とかなり異なっているが本研究を進める上で有用な参考資料となった。

## 2. 本研究の目的と概要

炭がまによる製炭技術は古くからの経験の積み重ねによって次第に整理され、よい技術だけが残されて今日に至ったもので、その技術的原則は理にかなったものと思われる。ここでは炭がま製炭における技術的概念をできるだけ科学的に解明することを目的とし、そのモデル炭化実験と実際の炭がま製炭において観測ならびに測定を行い、主として木材と木材成分の熱分解過程ならびに炭化過程における反応と構造の変化について考察した。

本研究の主要部はⅡとⅢである。Ⅱでは、剥皮した木材ブロックとそのセルロース、リグニンなどの大量試料についての 400°C までの熱分解経過の観測結果および加熱温度別炭化物の組成分析結果から各試料の重量残存率曲線と減量速度曲線ならびに各反応ごとの活性化エネルギーなどを求めて木材の熱分解過程を考察し、さらに木材と木材成分の各少量試料について 900°C まで炭化し、加熱温度別炭化物の赤外線吸収スペクトルと元素分析結果とから炭化過程における各主要成分の構造変化と反応の種類について考察を加えた。

Ⅲでは、数種類の皮付木材ブロックを 700°C まで炭化し、その炭化経過から各試料の重量残存率曲線、減量速度曲線ならびに示差温度曲線を得て木材ブロックの炭化過程を検討した。つぎに実際の黒炭がま内中央部に立てた炭材 (立て木という) の上部、中部および下部における炭化中の内外温度経過から示差温度曲線を得、別に同じ炭がまの炭化時期別に取り出した炭化物の赤外線吸収スペクトルと元素分析の結果とともに炭材の炭化過程における反応の推移を検討して従来不明であった点、とくにその熱的挙動を明らかにした。

本研究に用いた試料の一部は、東京大学農学部千葉演習林のご好意で得られたものである。ここに当時の林長高原末基教授ならびに同演習林職員の方々に深甚の謝意を表します。

本研究の取りまとめにあたり、終始ご懇篤なるご指導を賜った九州大学農学部近藤民雄教授に衷心より感謝の意を表します。ご校閲を賜った九州大学農学部住本昌之教授、坂田 功教授に深謝いたします。

本研究は主として当场林産化学部において行われ、多大のご支援をいただいた前第 2 科長本田 収氏、谷田貝光克技官、元素分析をしていただいた桜井孝一技官、赤外線吸収スペクトルの測定に協力していただいた加藤昭四郎技官、一部の実験に協力していただいた木材炭化研究室の杉浦銀治技官、阿部房子技官、遠藤正男技官、雲林院源治技官にそれぞれ深謝いたします。

## Ⅱ 木材および木材成分の炭化過程における変化

### 1. 序

木材および木材成分の熱分解あるいは炭化の過程における加熱温度と分解生成物 (留出液、ガスおよび炭化物) のそれぞれの量と質の変化との間、すなわち加熱温度と分解反応の間には密接な関係があることは既によく知られている。

J. C. CHORLEY ら (1892)<sup>21)</sup> と P. KLASON (1909, 1910)<sup>22)</sup> らの初期の研究において、木材やセルロースの 400°C までの熱分解反応は 270~275°C で急にはげしくなるとともに発熱することをレトルト内外の温度経過と留出液およびガスの発生量の時間的推移から初めて見いだした。E. HEUSER ら (1919)<sup>22)</sup> は塩酸リグニンの 700°C までの炭化反応では約 270°C から発熱が始まり、400~450°C に発熱ピークがあってそのときのガスの発生が最も盛んであることを示した。越智主一郎ら (1937)<sup>23)</sup> および里中聖一 (1967)<sup>24)</sup> は木材とその主要成分の 500°C までの熱分解過程を熱天秤による試料の減量曲線で調べ、キシラン、リグニン、セルロースの順に熱分解が開始され、この中でリグニンの分解は比較的ゆるやかであって、木材はこれら各成分の熱分解から予想されるような形で熱分解するとしている。

これらの他に、木材および木材成分の熱分解 (~500°C) あるいは炭化 (~1,000°C) の過程における留出液とガスの生成量およびこれらの成分組成の変化<sup>6)~13)25)~31)</sup>、炭化物の収量とこれらの元素および成分の組成ならびに物理的性質の変化<sup>9)~17)32)~42)</sup> などについての多くの研究が 1960 年ごろまでなされ、この中には大量または大形の試料による研究も含まれていた。その後、熱分解過程において加熱温度別に得られた炭化物の赤外線吸収スペクトルの解析および試料の熱分析すなわち熱重量測定による反応速度論的解析ならびに示差熱分析による熱的挙動と熱分解反応に関する研究などの報告<sup>18)~21)43)~198)</sup> が急速に増加し、これらの研究手法が熱分解反応を解明する上でとくに有用な方法となった。これらの最近の報告は理論的にも技術的にもきわめて重要なものとなってきているが、そのほとんどが微量試料によるもので、大量試料あるいは木材ブロックを用いた研究が見当たらないことは実用的見地からみて片手落ちといわざるを得ない。

炭がまにおける炭化過程を追求するために試料や加熱の条件を実際に近くして行われたモデル実験的研究はいくつかある<sup>5)~13)16)17)</sup> が、いずれも前述のような最近の解析法が用いられていなかった。したがって、実際に近い大きさの試料を用い、実際に近い加熱条件で熱分解または炭化を行い、その過程を新しい手法で解析することによって今まで得られなかった新しい知見が生まれるはずで、製炭技術の解明がより詳細になると予想される。

## 2. 400°C までの木材ブロックの熱分解

気乾した剥皮木材ブロックを試料として、160~310°C 間を 20°C・時<sup>-1</sup> の昇温速度で加熱し 400°C まで熱分解した。この熱分解中における経過を観測し、加熱温度別炭化物の組成分析の結果などに基づいて、反応物としての木材試料の熱分解中における重量残存量および減量速度の変化を求め熱分解の反応速度論的解析を行って、その他の結果とともに木材ブロックの熱分解を検討した。

### (1) 実験方法

#### (1-1) 試料

スギ材 (16 年生, 径 7.5 cm, 東京都産), コナラ材 (20 年生, 径 8.0 cm, 東京都産) およびモウソウチク材 (4 年生, 径 7.5 cm, 肉厚 0.85 cm, 静岡県産) の各丸太材を長さ 8.0 cm ずつに玉切ってそれぞれ剥皮 (スギ, コナラ材のみ) 気乾したものを試料とした。各試料の平均水分含有量はそれぞれ約 13% (湿量基準) である。1 回の熱分解に用いた試料の個数と重量は、スギ材では 1 個約 200 g, コナラ材では 1 個約 300 g, モウソウチク材では 2 個約 200 g である。

#### (1-2) 熱分解法

各試料はその中心軸を通して 2 つ割りとした。熱分解は底部と側壁周囲を電気加熱する FISCHER-SCHRA-

DER 型アルミニウムレトルト (外径 16 cm, 内径 9 cm, 深さ内り 9 cm, 容量約 600 cc) を用いて行った。温度測定的位置はレトルトに入れた 2 つ割り 試料の間の中心, 内側底面より上に 4 cm の所である。温度の測定はクロメル-アルメル熱電対, 冷接点およびパイロメータにより, 熱電対はレトルトのふたの中心軸を通して測定点に達している。

加熱法は, はじめの 30 分で 120°C, 1 時間で 160°C にし, その後 310°C まで 20°C・時間<sup>-1</sup> (0.33°C・分<sup>-1</sup>) の速度で昇温し, 次いで 30 分間で 360°C に, 1 時間で 400°C にし, そのまま 30 分間保持した。加熱時間は合計 10 時間である。

生成した留出液 (g) とガス (l) の量は 30 分ごとに測定し, 加熱後の炭化物はレトルト放冷後取り出した。ガス量の測定は品川式湿式ガスメーターによった。

### (1-3) 加熱温度別炭化物の組成分析

未処理の各試料と最高温度 180°C, 260°C, 310°C, 400°C (10 時間目) までそれぞれ加熱し放冷後取り出した各炭化物を分析試料とした。未処理試料と各炭化物はそれぞれを粉砕し, 各 50~100 メッシュの部分进行分析に供した。

全セルロースの定量は, 本多真一の次亜塩素酸塩法, すなわち晒粉浸出液による酸性塩素化処理と亜硫酸ナトリウム溶液による液相塩素化法<sup>199)</sup>によった。その他の組成分量は木材標準分析法<sup>200)</sup>によった。なお, 灰分の定量の際試料 1 g に少量の過酸化水素を滴下後 700°C で灰化した。72% 硫酸処理残渣は KLASON リグニンとして表示し, 水分は試料を 1 年以上放置後に測定した。

数値は, 各抽出物については試料 (絶乾) を基とし, 各主要成分, メトキシ基については脱アルコール・ベンゼン抽出した試料 (絶乾) を基としてそれぞれ算出した。

### (1-4) 加熱温度別炭化物の元素分析と工業分析

これらの分析は, スギ材とコナラ材を試料としたもののみについて行った。各試料とその炭化物はそれぞれ粉砕し, 200 メッシュ以下の部分を元素分析に, 60~100 メッシュの部分を経業分析に供した。

元素分析には島津製作所製ユニバーサル炭水素分析装置 UM-2 を用い, 工業分析は石炭・コークス類の工業分析法 JIS M 8812 (1963) に準じて行った<sup>201)</sup>。

## (2) 結果と考察

### (2-1) 木材ブロックの熱分解における経過と成分組成の変化

木材の熱分解経過は, 試料の樹種, 大きさと形状, 水分含有量および熱分解装置ならびに加熱方法などの相違によって多少あるいはかなり異なってくることは既往のいくつかの報告<sup>2)9)~13)</sup>から明らかである。この実験において, 160~310°C 間の 0.33°C・分<sup>-1</sup> の加熱昇温速度は, 木材の熱分解に関する従来の多くの研究で用いられた加熱昇温速度に比べて最もゆるやかなものである。この条件で試料のような剥皮木材ブロックを加熱したところその熱分解が比較的順調に進行し, つづく 310~400°C 間を 0.6~0.9°C・分<sup>-1</sup> と少し早い加熱昇温速度にしても再現性のある熱分解経過が得られたことから実験加熱条件が決められた。

Fig. 1 に示した各木材ブロック試料の熱分解経過において, 200~400°C 間の留出液量とガス量の生成経過を示すそれぞれの曲線パターンが相互に類似し, いずれも木材の熱分解経過をよく表わしており, どの試料の場合も留出液とガスのこれらの生成曲線に 3 個のピークがそれぞれに認められた。樹種の間でのパターンが少し異なるのは, 試料の性質の差によるものと考えられる。200°C 以下の経過については,

Table 1. 木材ブロック試料の熱分  
Chemical analyses of the carbonaceous residues

木材の種類 Kind of wood	最高温度 Max. temp. (°C)	水分 <sup>a)</sup> Moisture (%)	抽出物 <sup>b)</sup> Solubility in			
			冷水 Cold water (%)	温水 Hot water (%)	アルカリ 1% NaOH (%)	アルコール ベンゼール Alcohol- benzene (%)
スギ SUGI <i>(Cryptomeria japonica)</i>	無処理 Orig.	11.7	0.2	1.4	8.8	0.7
	180	10.9	0.5	2.1	10.0	0.7
	260	6.6	1.2	2.4	10.3	3.3
	310	4.7	0.3	1.4	3.0	1.8
	400	6.7	0.1	0.4	0.0	0.0
コナラ KONARA <i>(Quercus serrata)</i>	無処理 Orig.	11.5	4.0	7.0	19.6	1.5
	180	10.8	3.9	7.5	21.8	1.9
	260	7.7	1.3	2.7	22.3	5.4
	310	5.7	0.2	0.7	2.5	1.6
	400	6.3	0.1	0.5	0.9	0.2
モウソウチク MOSO BAMBOO <i>(Phyllostachys pubescens)</i>	無処理 Orig.	11.3	4.2	6.6	25.5	5.0
	180	9.5	3.2	6.3	27.3	4.8
	260	6.0	0.8	2.1	21.3	3.9
	310	5.8	0.3	0.7	0.2	1.2
	400	5.9	0.3	0.5	0.0	0.1

a) 気乾木材試料重に対する%。Percentage of air-dry original wood.

b) 絶乾木材試料重に対する%。Percentage of oven-dry original wood.

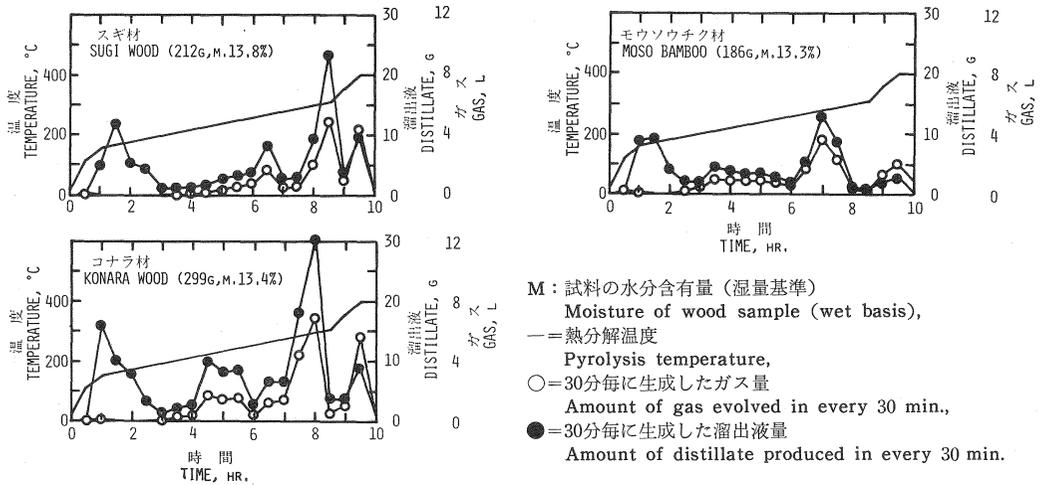


Fig. 1 木材ブロックの熱分解経過

The processes of pyrolysis of wood block to 400°C.

解により得られた炭化物の分析

from pyrolysis of wood block to different temperatures

セルロース <sup>c)</sup> Cellulose				ペントザン <sup>c)</sup> Pentosan (%)	リグニン <sup>c)</sup> KLASON lignin (%)	メトオキシ シル基 Meth-oxyl (%)	炭化物収量 <sup>c)</sup> Yield of residue (%)
全 Total (%)	α Alpha (%)	β Beta (%)	γ Gamma (%)				
49.6	34.1	7.1	8.4	13.9	34.7	5.9	100.0
50.0	36.2	4.9	8.9	14.1	38.9	5.8	103.7
38.9	20.6	16.6	1.7	1.9	46.1	4.1	89.4
0.0	—	—	—	痕跡 trace	53.7	3.8	53.8
—	—	—	—	—	40.4	0.2	40.5
56.3	37.4	8.3	10.3	23.8	18.4	5.7	100.0
60.0	41.6	3.0	15.4	24.5	19.3	5.8	102.1
41.8	21.1	18.8	1.9	2.2	34.1	4.3	81.6
0.1	—	—	—	痕跡 trace	44.5	2.4	45.1
—	—	—	—	—	34.1	0.2	34.4
46.0	23.6	18.1	4.3	30.3	25.9	5.5	100.0
46.8	29.4	13.8	3.6	29.2	26.5	5.4	100.0
18.9	4.2	13.6	1.1	1.5	43.0	4.2	78.7
0.3	—	—	—	痕跡 trace	48.5	1.5	49.9
—	—	—	—	—	40.0	0.2	40.9

c) 絶乾アルコールベンゾール抽出済み試料木材重に対する%。  
Percentage of oven-dry, alcohol-benzene extractive-free original wood.

Table 2. 木材ブロック試料の熱分解により得られた炭化物の元素分析および工業分析  
Elemental and proximate analyses of the carbonaceous residues from  
pyrolysis of wood block to different temperatures

試料 Material	最高温度 Max. temp. (°C)	元素組成 <sup>a)</sup> Composition			工業分析 Proximate analysis			
		C (%)	H (%)	O <sup>b)</sup> (%)	水分 Moisture (%)	灰分 Ash (%)	揮発分 Volatile matter (%)	固定炭素 Fixed carbon (%)
スギ材 SUGI wood	無処理 Orig.	51.73	6.04	42.23	9.2	0.4	82.6	7.6
	180	51.92	5.91	42.17	8.3	0.3	82.8	8.6
	260	57.67	5.71	36.62	6.3	0.4	77.0	16.3
	310	71.98	4.83	23.19	5.9	0.8	47.4	45.9
	400	77.24	3.47	19.29	6.9	0.9	36.1	56.1
コナラ材 KONARA wood	無処理 Orig.	49.37	6.00	44.63	8.5	0.3	85.4	5.8
	180	49.30	6.03	44.67	8.1	0.3	86.4	5.2
	260	57.31	5.79	36.90	7.0	0.4	75.4	17.2
	310	72.70	4.31	22.99	6.5	0.7	45.2	47.6
	400	81.05	3.00	15.95	6.6	0.8	31.4	61.2

a) 灰分量補正済み。Corrected for ash.

b) 100 - 炭素含有量 + 水素含有量 = 酸素含有量(%)により計算。

Calculated by the equation : oxygen content(%) = 100 - carbon and hydrogen contents(%).

Table 3. 木材ブロック試料の炭化による寸度変化  
Dimensional changes of wood block carbonized  
to different temperatures

試料 Material	最高温度 Max. temp. (°C)	収縮率 Shrinkage (%)	
		長さ方向 Longitudinal	放射方向 Radial
スギ材 SUGI wood	無処理 Orig.	0.0	0.0
	180	0.0	0.7
	260	0.6	1.9
	310	4.3	11.3
	400	11.3	17.1
	700 <sup>a)</sup>	17.1	29.2
コナラ材 KONARA wood	無処理 Orig.	0.0	0.0
	180	0.0	1.8
	260	1.1	7.6
	310	4.1	18.7
	400	11.2	21.9
	700 <sup>a)</sup>	19.0	27.0

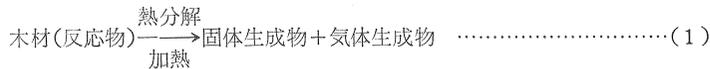
a) IIIの実験データによる。

These values were given from the experimental data in Chapt. III.

50~60°C からガスが発生しはじめ 170°C ごろまでつづき、120~130°C から水の留出がはじまって 200°C 前後までつづく。この初期の発生ガスは装置内の空気の熱膨脹と試料に吸着されたガスの脱着によるものと考えられ<sup>14)</sup>、水の留出は試料の含有水分の蒸発によるもので、約 200°C までの水の留出期間は木材の乾燥過程にあたる。

Table 1 の炭化物の組成分析の結果によれば、ペントザンと γ-セルロースの大部分ならびに α-, β-セルロースの一部が 260°C までに、これらの残りは 310°C までに分解している。KLASON リグニンの量は 310°C まで次第に増加している。しかし、リグニンもペントザンやセルロースと同様に 200°C 前後から熱分解を開始するとすればこの温度以上では分解して減量するはずである。したがって、260°C および 310°C の炭化物から得られた KLASON リグニンの量の増加は、310°C までのリグニンの分解がわずかで多量の残存リグニンにヘミセルロースおよびセルロースの分解残渣すなわち分解残存した炭素分の多くなった固体生成物が加わっていることによると考えられる。

木材の熱分解反応は次式で表わすことができる。



(1) 式において、熱分解開始時には出発物質の木材(反応物)のみで生成物は無く、反応が進むにしたがい左の木材(反応物)は減量し、右の2つの生成物はどちらも増量する。固体生成物は熱分解による分解残渣と考えられるもので炭素分の多くなった物質で、反応終了時(400°C)には木炭に近い物質となり、そのときの収量は炭化物のそれである。気体生成物は留出液(木酢液と木タール)とガス(CO<sub>2</sub>, CO など)である。出発物質である木材(反応物)を100とすれば、反応進行中における未分解の木材成分

(反応物) と 2 つの生成物の合計は常に 100 であり, 反応終了時には木材 (反応物) は 0 となり 2 つの生成物の合計が 100 となる。木材の熱分解によって実際に炭化物と気体生成物を得るが, 反応途中で得られる炭化物は前述のように未分解の木材成分 (反応物) と分解残渣の固体生成物との混合物であるから, 反応進行中における炭化物と気体生成物の合計は常に出発物質と同量である。反応終了時においてのみ炭化物は固体生成物である。

Table 1 のデータと (1) 式から加熱温度別炭化物中の未反応成分と固体生成物および気体生成物ならびに炭化物などの量的関係を出発物質の木材ブロック試料 (絶乾) に対する重量パーセントとして算出するにあたり, 木材 (反応物) はヘミセルロース, セルロース, リグニンの 3 成分から構成され, 各成分は熱分解開始温度までは化学的に分解しないものとし, 木材の熱分解においてリグニンは 310°C までその基本構造が変化せずメトオキシル基のみ分解し, Table 1 におけるメトオキシル基はすべてリグニンに由来するものとした。これらの算出結果を Table 4 に示した。

Table 4 によれば, ヘミセルロースは 260°C までに大部分が分解するが 310°C になってもまだわずかに残っており, セルロースは 260°C までにその一部が, 310°C までにそのほとんどが分解を終わり, リグニンの分解は 310°C まではわずかであり 310~400°C (最終) 間でその大部分が分解する。これら各成分の分解状況は, W. SANDERMANN ら<sup>34)</sup>, M. KOSIK ら<sup>53)</sup>, G. E. DOMBURG ら<sup>125)</sup>, 志水一允ら<sup>209)</sup>による炭化物

Table 4. 木材ブロック試料の熱分解における反応物としての木材の重重残存率, 固体および気体生成物の重量生成率ならびに炭化物の収量  
Residual percentages of wood as a reactant, productive percentages of solid and gaseous products, and yields of the carbonaceous residues from pyrolysis of wood block to different temperatures<sup>a)</sup>

試料 Material	最高温度 Max. temp. (°C)	反応物としての木材 Wood as a reactant				生成物 Product		炭化物の収量 Yield of carbonaceous residue (%)
		セルロース Cellulose (%)	ヘミセルロース Hemi-cellulose (%)	リグニン Lignin (%)	木材 Wood (%)	固体 Solid (%)	気体 <sup>c)</sup> Gaseous (%)	
スギ材 SUGI wood	200 <sup>b)</sup>	49.6	15.7	34.7	100.0	0.0	0.0	100.0
	260	38.9	4.4	32.9	76.2	13.2	10.6	89.4
	310	0.0	0.1	32.6	32.7	21.1	46.2	53.8
	400	—	—	—	0.0	40.5	59.5	40.5
コナラ材 KONARA wood	190 <sup>b)</sup>	56.0	25.6	14.8	100.0	0.0	0.0	100.0
	260	41.8	5.7	17.0	64.5	17.1	18.4	81.6
	310	0.1	0.5	15.1	15.7	29.4	54.9	45.1
	400	—	—	—	0.0	34.4	65.6	34.4
モウソウチク材 MOSO bamboo	180 <sup>b)</sup>	46.0	28.1	25.9	100.0	0.0	0.0	100.0
	260	18.9	16.8	24.6	60.3	18.4	21.3	78.7
	310	0.3	1.1	21.9	23.3	26.6	50.1	49.9
	400	—	—	—	0.0	40.9	59.1	40.9

- a) すべての数値は Table 1 と Fig. 1 のデータを使用し, 絶乾木材試料重に対する % として計算。  
All values were calculated using the actual data of Table 1 and Fig. 1 and these are percentages of oven-dry original wood.
- b) 木材試料の熱分解開始温度。Initial temp. for the pyrolysis of wood.
- c) 気体生成物: ガスと蒸気 (溜出液)。Gaseous product: gas and vapour (distillate).

の組成分析, 木材成分の熱分析などの結果に類似している。

Table 2 の炭化物の元素組成と Table 3 の加熱による木材の収縮率の変化によれば, 260~310°C 間で炭化物中の炭素の含有量が急に多くなり, 長さや直径の収縮も急に大きくなることからこの温度範囲で化学構造と物理的性質の変化がきわめて著しいと予想される。

(2-2) 木材ブロックの熱分解における炭化物と木材 (反応物) の重量残存率曲線

木材の熱分解において, その開始時における初期重量を  $W_0$  とし, 熱分解進行中のある時間  $t$  までの気体生成物重量を  $W_{gp}$ , 固体および気体の生成物合計重量を  $W_p$ , その時間  $t$  における炭化物残存重量を  $W_c$ , 反応物残存重量を  $W_r$  とすれば次式の関係が成立する。

$$W_c = W_0 - W_{gp} \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$W_r = W_0 - W_p \quad \dots\dots\dots(3)$$

木材ブロック試料の熱分解開始温度は 180~200°C であり, そのときの初期重量  $W_0$  は試料の絶乾重量であるが, ここではその開始温度を 200°C 前後でのガスの発生を開始する温度とする。この温度と試料が絶乾状態になったときの温度とがほとんど一致する場合 (スギ材) とそれよりも少し低い温度でガスの発生を開始する場合 (コナラ材, モウソウチク材) とがある。このように熱分解開始温度が樹種によって多

Table 5. コナラ材ブロック試料の熱分解について 190°C (開始温度) から 400°C までの実測値と計算値<sup>a)</sup>

Actual and calculated values on the pyrolysis of KONARA wood block from 190°C (initial temp.) to 400°C

時間 Time (hr.)	温度 Temp. (°C)	溜出液 Distillate (g)	ガス Gas		気体生成物 Gaseous product (g)	炭化物 Carbonaceous residue	
			(G) (l)	(G)×1.86 <sup>b)</sup> (g)		(g)	(%)
2.5	190	0.0	0.00	0.0	0.0	258.9	100.0
3.0	200	0.0	0.10	0.2	0.2	258.7	99.9
3.5	210	2.5	0.315	0.6	3.1	255.6	98.7
4.0	220	3.0	0.44	0.8	3.8	251.8	97.3
4.5	230	10.3	1.80	3.3	13.6	238.2	92.0
5.0	240	8.4	1.50	2.8	11.2	227.0	87.7
5.5	250	8.7	1.60	3.0	11.7	215.3	83.2
6.0	260	3.0	0.55	1.0	4.0	211.3	81.6
6.5	270	6.9	1.35	2.5	9.4	201.9	78.0
7.0	280	7.1	1.50	2.8	9.9	192.0	74.2
7.5	290	18.6	4.50	8.4	27.0	165.0	63.7
8.0	300	30.2	6.90	12.8	43.0	122.0	47.1
8.5	310	4.1	0.58	1.1	5.2	116.8	45.1
9.0	360	4.1	1.12	2.1	6.2	110.6	42.7
9.5	400	9.3	5.73	10.6	19.9	90.7	35.0
10.0	400	0.7	0.515	1.0	1.7	89.0	34.4
Total		116.9	28.5	53.0	169.9		

a) 木材試料 Wood sample : 299 g (水分 moisture 13.4%), 258.9 g (絶乾重 oven-dry weight), 得られた木炭 charcoal obtained : 89.0 g.

b) ガス Gas(g) = Gas(l) × 1.86 ; 全ガス重量/全ガス容量 total gas weight(g)/total gas volume(l) = (258.9 - 116.9 - 89.0) / 28.5 = 1.86.

少異なるのは樹種間の物理的、化学的性質の差によるものであろう。すなわち、各試料の熱分解開始温度は、スギ材では 200°C、コナラ材では 190°C、モウソウチク材では 180°C であった。

気体生成物のうちのガス生成量は Fig. 1 に示したように容量 ( $l$ ) で測定したからこれをすべて重量 (g) で表わすことが必要である。そこで熱分解開始時から終了時までの全生成ガスの重量をその容量で割った商をガス  $1l$  当たりの平均重量として求め、この商の値を熱分解開始後 30 分ごとに測定された経時的各ガス容量に乗じて経時的各ガス重量とした。全生成ガスの重量は、試料の絶乾重量 (初期重量) から全留出液および終了時の炭化物の各重量を差し引けば得られる。この計算によって、ガスの平均重量として  $1.8 \text{ g} \cdot l^{-1}$  前後の値が得られた。得られた経時的各ガス重量に対応する各留出液重量を加えれば気体生成物の経時的各重量が得られる。次に (2) 式によって初期重量  $W_0$  からこの気体生成物の経時的各重量を順次差し引けば経時的各炭化物残存重量  $W_c$  が算出でき、つづいてそれらに対応する経時的各炭化物重量残存率が求められる。Table 5 にコナラ材ブロック試料の場合の上記による計算結果を示した。

次に Table 5 のように得られた経時的気体生成物の各重量と試料の初期重量ならびに Table 4 に示した加熱温度別の反応物、生成物および炭化物の間の量的関係を基礎データとして固体および気体の生成

Table 6. コナラ材ブロック試料の熱分解における反応物としての木材の残存重量の計算値

Calculated values on residual weight changes of the wood block as a reactant during pyrolysis of KONARA wood block to 400°C

温 度 Temp. (°C)	気体生成物 Gaseous product (Gp) (g)	全生成物 <sup>a)</sup> Total product (Gp)× $\alpha$ (g)	反応物としての木材の残存重量 <sup>b)</sup> Residue of wood as a reactant	
			(g)	(%)
190	0.0	0.0	258.9	100.0
200	0.2	0.4	258.5	99.8
210	3.1	6.0	252.5	97.5
220	3.8	7.3	245.2	94.7
230	13.6	26.2	219.0	84.6
240	11.2	21.6	197.4	76.2
250	11.7	22.6	174.8	67.5
260	4.0	7.7	167.1	64.5
270	9.4	12.6	154.5	59.7
280	9.9	13.2	141.3	54.6
290	27.0	36.2	105.1	40.6
300	43.0	57.6	47.5	18.3
310	5.2	6.9	40.6	15.7
360	6.2	9.1	31.5	12.2
400	19.9	29.0	2.5	1.0
400	1.7	2.5	0.0	0.0
Total	169.9	258.9		

a) 全生成物：固体生成物+気体生成物、 $\alpha$ ：Table 4 のデータから  $\alpha = \text{全生成物重量} / \text{気体生成物重量}$  によって計算。  
Total product : solid and gaseous products.  $\alpha$  : Calculated as follows by  $\alpha = \text{total product(g)} / \text{gaseous product(g)}$  from the data of Table 4. 190 to 260°C :  $\alpha_1 = 35.5 / 18.4 = 1.93$ , 260 to 310°C :  $\alpha_2 = 48.8 / 36.5 = 1.34$ , 310 to 400°C :  $\alpha_3 = 15.7 / 10.7 = 1.46$ .

b) 反応物としての木材の残存重量：木材の初期重量-全生成物重量  
Residue of wood as a reactant : initial weight of wood as a reactant-weight of total product.

物合計重量すなわち全生成物の経時的各重量を算出し、(3)式によって熱分解開始後の経時的反応物残存重量  $W_r$  ならびに経時的反応物重量残存率を求めた。Table 6 にコナラ材ブロック試料の場合の上記による計算結果を示した。

これらの結果から得られた木材ブロック試料の熱分解における炭化物と木材(反応物)の各重量残存率曲線を Fig. 2 に示した。

Fig. 2 における炭化物と反応物の重量残存率曲線の各パターンは、既往の研究<sup>23)24)71)77)</sup>における窒素気流中と空気中または制限量空気流中で得られた TG 曲線の各パターンにきわめて類似している。しかも 400°C までの熱分解反応が3段階に進行することをよく示しており、とくに炭化物の重量残存率曲線は窒素気流中で得られた TG 曲線のパターンに、反応物の重量残存率曲線は制限量空気流中で得られた TG 曲線のパターンにそれぞれよく似ていることは、木材の熱分解における2つの面を同一試料で示したことになるであろう。また、両曲線の差は固体生成物の生成率を表わしており、これが加熱温度の上昇とともに次第に増加し、生成された固体生成物は残存反応物よりもきわめて酸化分解されやすい性質であり、したがって木材の燃焼にとって重要な役割を演ずるものと想像されてきわめて興味のある未知物質である。

(2-3) 木材ブロックの熱分解における木材(反応物)の減量速度と熱分解反応の活性化エネルギー

木材(反応物)の熱分解による減量は前項(3)式により初期重量  $W_0$  から反応物残存重量  $W_r$  を引いた残り、すなわち固体および気体の生成物合計重量つまり全生成物重量  $W_p$  に等しい。この実験では決められた温度上昇速度で加熱されており、熱分解開始後30分間ごとの全生成物重量が Table 6 に示すように算出された。したがって、木材(反応物)の熱分解開始後各30分間の平均減量速度 ( $g \cdot \text{分}^{-1}$ ) が求められる。この平均減量速度で熱分解が実際に行われたときの温度は各30分間内のある温度であるが、ここでは中間の各15分目の温度 (Table 7 の平均温度) とする。

一般に固体の熱分解反応における反応物の減量速度式は次式で表わされる<sup>63)71)96)97)122)202)~208)</sup>。

$$-\frac{dw}{dt} = kW^n \dots\dots\dots (4)$$

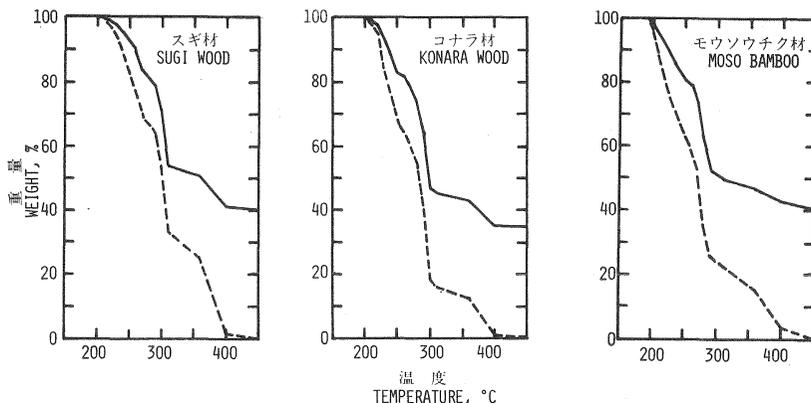


Fig. 2 木材ブロックの熱分解における重量残存率曲線  
Residual weight percent curves of wood block heated to 400°C.

絶乾試料重に対する百分率 Percentage of oven-dry original wood.  
 —=炭化物 Carbonaceous residue of sample.  
 - - - =反応物 Residue of sample as a reactant.

Table 7. 反応物としてのコナラ材ブロック試料の熱分解反応における一次反応動力学データ

First order kinetics data for the pyrolysis of KONARA wood block as a reactant to 400°C

平均温度 Av. temp. (°C)	平均減量速度 <sup>a)</sup> Av. rate of weight loss ( $-dw/dt$ ) (g/min)	平均残存重量 <sup>a)</sup> Av. weight of residue ( $W$ ) (g)	$1/T \times 1,000$ (°K <sup>-1</sup> )	$\log(-dw/dt) - \log W$
190	0.000	258.9		
195	0.013	258.7	2.14	-4.30
205	0.200	255.5	2.09	-3.11
215	0.243	248.8	2.05	-3.01
225	0.873	232.1	2.01	-2.24
235	0.720	208.2	1.97	-2.46
245	0.753	186.1	1.93	-2.39
255	0.257	170.9	1.89	-2.82
265	0.420	160.8	1.86	-2.58
275	0.440	147.9	1.82	-2.53
285	1.207	123.2	1.79	-2.01
295	1.920	76.3	1.76	-1.60
305	0.230	44.0	1.73	-2.28
335	0.303	36.0	1.64	-2.07
380	0.967	16.0	1.53	-1.22
400	0.083	1.2	1.49	-1.16

a) Table 6 のデータにより計算。Calculated using the data of Table 6.

Table 8. 木材ブロック試料の熱分解反応の活性化エネルギー  
Activation energy for the pyrolysis of wood block to 400°C

試料 Material	温度範囲 Temperature range (°C)	活性化 エネルギー Activation energy (kcal/mol)
スギ材 SUGI wood	210 ~ 230	33
	230 ~ 270	13
	280 ~ 310	78
	310 ~ 400	34
コナラ材 KONARA wood	210 ~ 230	49
	250 ~ 270	37
	270 ~ 300	71
	310 ~ 400	35
モウソウチク材 MOSO bamboo	190 ~ 210	31
	250 ~ 280	50
	300 ~ 400	31

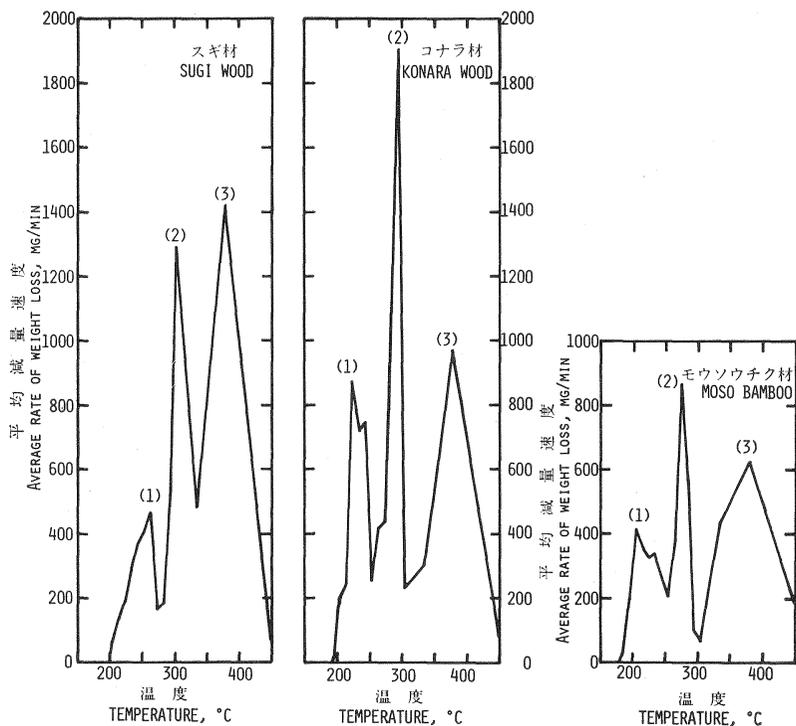


Fig. 3 反応物としての木材ブロックの熱分解における平均減量速度曲線  
Average rate curve of weight loss of wood block as a reactant during pyrolysis to 400°C.

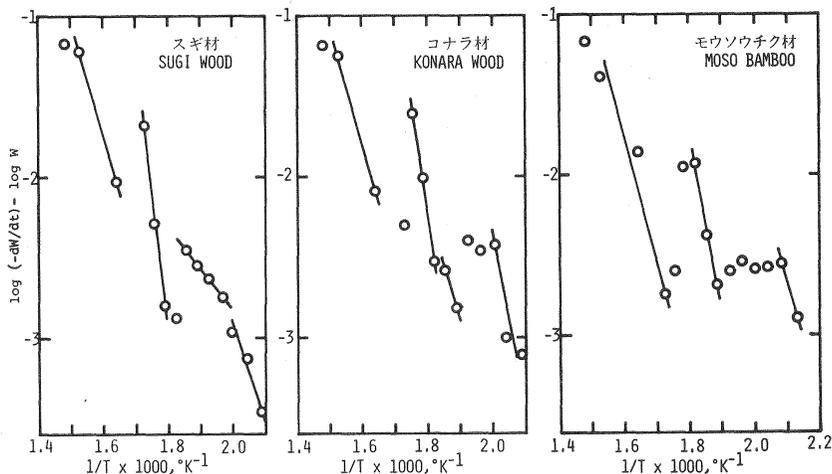


Fig. 4 木材ブロックの熱分解反応における反応物の減量速度式 (一次反応)  
データのアレニウス・プロット  
ARRHENIUS plot for first order kinetics of the pyrolysis  
of wood block to 400°C.

$W$  = ある時間  $t$  における反応物の残存重量,  $k$  = 反応速度定数,  $n$  = 反応次数

(4) 式において,  $k$  の加熱温度に対する変化はアレニウス (ARRHENIUS) の式 (5) に従うとし, 木材の熱分解を 1 次反応であるとすれば (6) 式が得られる。

$$k = A e^{-E/RT} \dots\dots\dots (5)$$

$A$  = ひん度因子,  $E$  = 活性化エネルギー,  $R$  = 気体定数 (1.99 cal/mol·°K),

$T$  = 絶対温度, °K

(5) 式を (4) 式に代入して両辺の対数を取り置換する。

$$\log\left(-\frac{dw}{dt}\right) - \log W = \log A - \left(\frac{E}{2.3 \times 1.99 T}\right) \dots\dots\dots (6)$$

反応の活性化エネルギー  $E$  (kcal/mol) は  $\log\left(-\frac{dw}{dt}\right) - \log W$  の値を  $1/T \times 10^3$  °K<sup>-1</sup> に対してプロットして得られた直線の傾きから求められる。

Table 7 にコナラ材ブロック試料の熱分解反応における木材 (反応物) の平均温度と平均減量速度および平均残存重量などの減量速度式に関するデータを示した。Fig. 3 に木材ブロック試料の熱分解反応における木材 (反応物) の平均減量速度曲線を示した。Fig. 4 は木材ブロック試料の熱分解反応における木材 (反応物) の減量速度式データのアレニウス・プロットである。Table 8 に上記データから得られた木材ブロック試料の熱分解反応の活性化エネルギーの値を示した。

Fig. 3 の木材 (反応物) の平均減量速度曲線には 400°C の熱分解終了までに 3 個の大ピーク (1), (2), (3) があり, 大ピーク (1) の前後には樹種によって小ピークあるいはショルダ部が 1 ~ 3 個認められた。これら大ピークを中心とした 3 段階の熱分解反応, Table 1, 4 の炭化物と反応物の成分組成の結果から第 1 ピークの熱分解開始温度の約 200°C から 260°C までは主としてヘミセルロース, 第 2 ピークの 260°C から 310°C までは主としてセルロース, 第 3 ピークの 310~400°C (最終) は主としてリグニンの各分解温度範囲に相当すると考えられる。

Table 8 に示した木材 (反応物) の熱分解反応における各加熱温度範囲の活性化エネルギーの数値は, 布村昭夫ら<sup>7)</sup>および熊谷八百三ら<sup>77)</sup>の制限量空気流中の TG 曲線によって得られた結果とよく似ており, 窒素気流中の TG 曲線によって得られた数値よりも高い。

ここまでの木材 (反応物) の熱分解反応についての結果は, 従来の結果よりも木材の熱分解をより明確に解明し得たものと思われる。

### 3. 400°C までのセルロースとリグニンの熱分解

脱脂綿, ろ紙, 3 樹種の各材からのパルプおよび KLASON リグニンなどを試料として前節と同様の方法でそれぞれを熱分解し, 木材主要成分の熱分解過程について検討した。

#### (1) 実験方法

##### (1-1) 試料

脱脂綿とろ紙の各試料は市販のものを用いた。ろ紙試料は東洋ろ紙 No. 7 (径 7 cm, 灰分 0.00001 g/1 枚) である。パルプと KLASON リグニンの各試料は次のようにして得られた。

前節の実験で用いられた試料と同じスギ, コナラ, モウソウチクの各材をそれぞれ粉砕し, 40~100 メッシュの部分と 20~40 メッシュの部分を取り, それぞれ 1% の苛性ソーダ溶液による抽出後の残分について前者の部分 (40~100 メッシュ) からパルプを, 後者の部分 (20~40 メッシュ) から KLASON リグニ

Table 9. 実験試料の分析  
Analyses of experimental materials

試料	Material	水分 <sup>a)</sup> Moisture (%)	$\alpha$ -セルロース <sup>b)</sup> Alpha-cellulose (%)	メトオキシル基 <sup>b)</sup> Methoxyl (%)
脱脂綿	Absorbent cotton	3.0	97.7	
ろ紙	Filter paper	3.3	97.1	
スギ材パルプ	SUGI wood pulp	5.0	77.7	
コナラ材パルプ	KONARA wood pulp	3.6	76.4	
モウソウチク材パルプ	MOSO bamboo pulp	3.0	89.8	
スギ材リグニン	SUGI wood KLASON lignin	4.8		16.3
コナラ材リグニン	KONARA wood KLASON lignin	17.5		22.3
モウソウチク材リグニン	MOSO bamboo KLASON lignin	14.3		17.5

- a) 気乾試料重に対する%。 Percentage of air-dry material.  
 b) 絶乾, アルコールベンゼン抽出物ずみ試料重に対する%。  
 Percentage of oven-dry, alcohol-benzene extractive-free material.

ンをそれぞれ調製した。パルプの調製は晒粉浸出液(有効塩素約 10% 含有)と 20% 硫酸溶液による塩素化と 1% 苛性ソーダ溶液処理を数回反復する方法に, また KLASON リグニンの調製は 72% 硫酸法にそれぞれよった。

各実験試料の水分,  $\alpha$ -セルロースおよびメトオキシル基の定量は木材標準分析法<sup>200)</sup>により, それらの結果を Table 9 に示した。

(1-2) 熱分解法

1 回の熱分解実験に用いた試料は各 20 g である。熱分解は, 前節と同じアルミニウムレトルトを用い同じ条件で行った。

(2) 結果と考察

セルロースとパルプの各試料における  $\alpha$ -セルロースの含有量は, Table 9 に示したように脱脂綿とろ紙では約 97%, パルプでは 80% 前後であった。前者はほとんどが  $\alpha$ -セルロースであり, 後者は  $\alpha$ -セルロースの他に低分子量の  $\beta$ -,  $\gamma$ -セルロースおよびヘミセルロースなどが少量含まれていると考えられる。

リグニン試料としての KLASON リグニンは高濃度の硫酸を用いて調製されたためにかんがりの変質を受けたものといわれている。しかし, 熱分解試料としては最近よく用いられており<sup>6)24)104)124)125)</sup>, ここでの実験と目的にとって差し支えがないと考えた。

(2-1) セルロースとリグニンの熱分解経過

Fig. 5 に示したセルロース, パルプおよび KLASON リグニンの各試料の 200~400°C (最終) における熱分解経過は, 既往の P. KLASON ら, E. HEUSER ら, 及川 浩の結果とよく似ている<sup>2)6)22)</sup>。セルロースとパルプの各試料では 280~290°C に, KLASON リグニンの各試料では 400°C にそれぞれ留出液とガスの生成量の最大ピークがある。200°C 以下の経過については, 前節の木材ブロック試料の場合と同様に乾燥過程であると考えられる。

(2-2) セルロースとリグニンの熱分解における炭化物と試料(反応物)の重量残存率曲線

セルロース, パルプおよび KLASON リグニンの各試料の熱分解開始温度は前節の木材ブロック試料の場合

合と同様に 200°C 前後であった。各試料が反応物として熱分解が終了する温度、つまり各試料 (反応物) の初期重量がゼロになる温度は前述の熱分解経過と Table 1 の木材の炭化物の成分組成および Table 4 の熱分解中の木材 3 主要成分の量的関係などの結果から、セルロースとパルプでは 310°C、KLASON リグニンでは 400°C (最終) と予想されよう。

ここでセルロース、パルプおよび KLASON リグニンの各試料 (反応物) の熱分解における重量残存率を求めるにあたり、セルロースとパルプが反応物として熱分解が終了する温度は 310°C であり、KLASON リグニンは同じく 400°C (最終) であるとして計算し、前節と同様にして Fig. 6 の各試料の炭化物と反応物の重量残存率曲線が得られた。この計算の際に必要な気体生成物中のガスの平均重量は、各試料のはじめの重量が 20 g で前節の木材ブロック試料のそれよりも小さいために大きくなり  $2\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  前後であった。

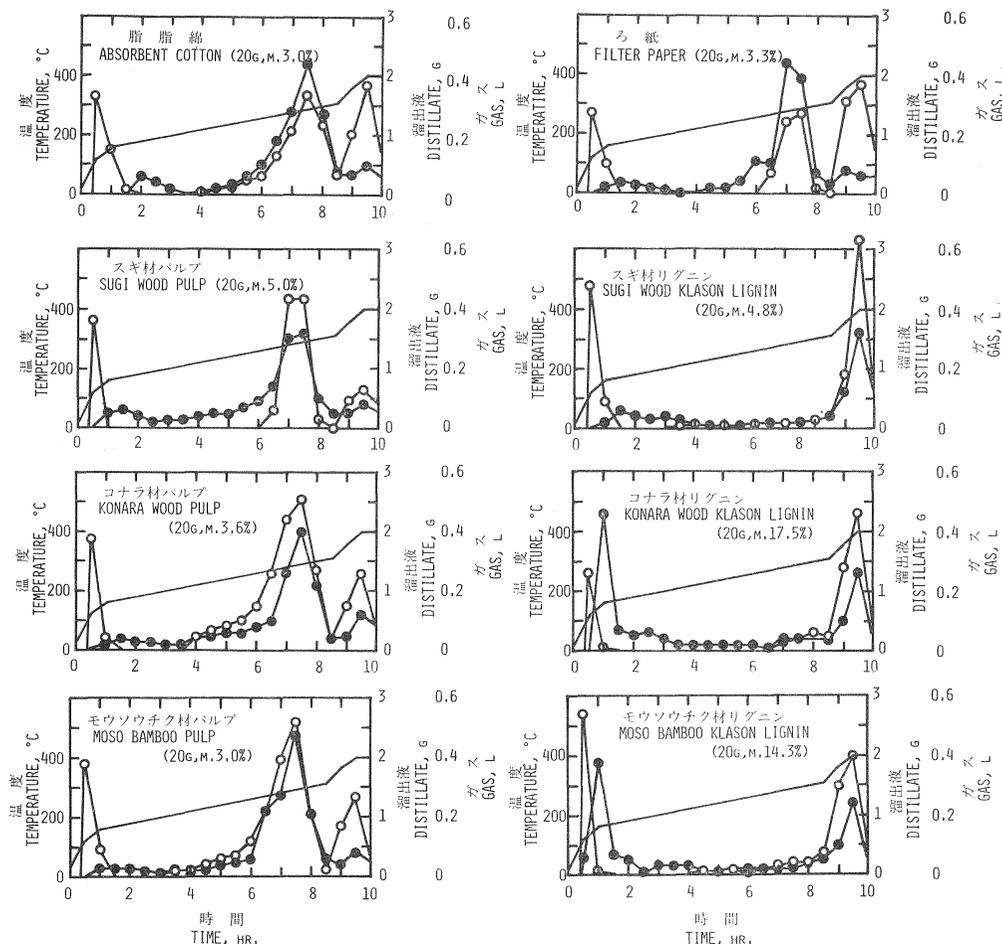


Fig. 5 セルロース、木材パルプおよび木材リグニンの熱分解経過

The processes of pyrolysis of cellulose, wood pulp and KLASON lignin to 400°C.

説明は Fig. 1 の通り。 Legend : As Fig 1.

Fig. 6 に示されたセルロースとパルプの各試料および KLASON リグニンの各試料の炭化物の重量残存率曲線のパターンは、それぞれ前者はセルロース、後者はリグニンの窒素気流中における TG 曲線に似ている<sup>66)124)</sup>。反応物としてのセルロースとパルプの各試料および KLASON リグニンの各試料の重量残存率曲線はそれぞれ前者はセルロース、後者はリグニンの空気または酸素の制限気流中における TG 各曲線に似ている<sup>83)24)81)91)124)</sup>。すなわち、炭化物の重量残存率曲線のパターンは、セルロースとパルプの各試料では 280°C 前後で急激に下方に傾斜つまり急激に熱分解が進行し、310~400°C (最終) ではゆるやかとなり、KLASON リグニンの各試料では 200°C から 300°C 付近まで傾斜がゆるやかでその後 400°C まで次第に急になる。反応物の重量残存率曲線のパターンは、セルロースとパルプの各試料では 280°C 前後で急激に下方に傾斜し、300°C では重量残存率が 5% 以下となり、KLASON リグニンの各試料では 300~400°C 間で急に傾斜している。

(2-3) セルロースとリグニンの熱分解における試料 (反応物) の減量速度と熱分解反応の活性化エネルギー

試料 (反応物) の熱分解時の平均減量速度 ( $\text{g} \cdot \text{分}^{-1}$ ) は前節で述べたように全生成物の経時的生成量

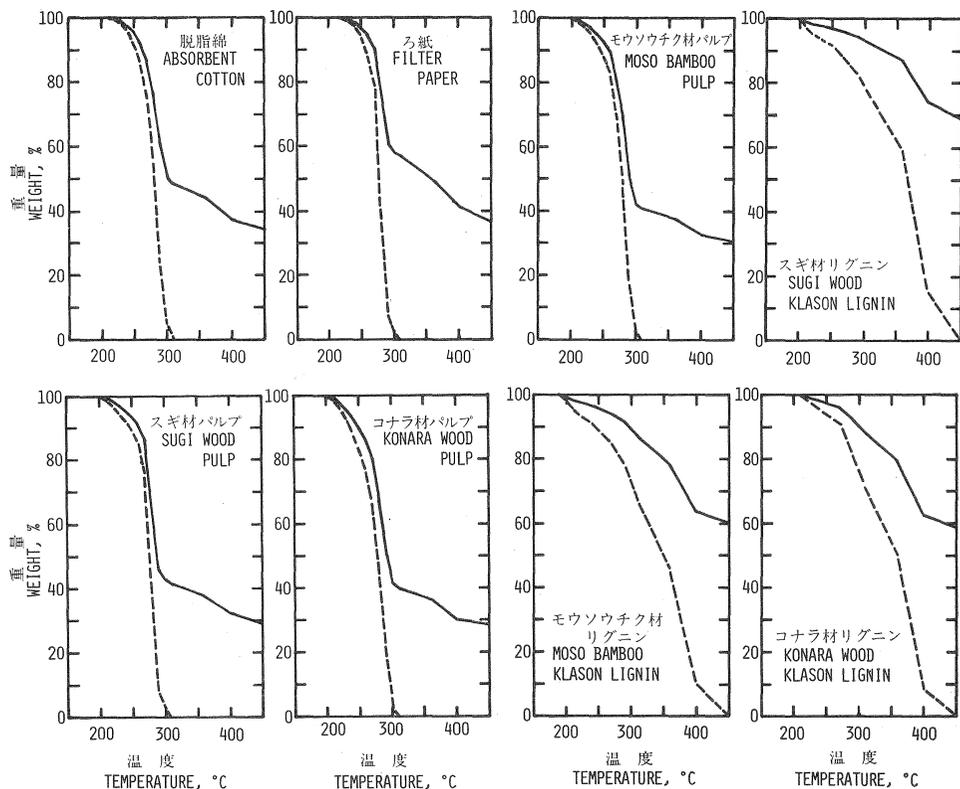


Fig. 6 木材成分の熱分解における重量残存率曲線

Residual weight percent curves of wood component heated to 400°C.

絶乾試料重に対する百分率 Percentage of oven-dry original sample.  
 —=炭化物 Carbonaceous residue of sample.  
 -----=反応物 Residue of sample as a reactant.

( $W_p$ ) に基づいて算出される。Fig. 7 にセルロース、パルプおよび KLASON リグニンの各試料 (反応物) の熱分解反応時の平均減量速度曲線を示した。次に各試料 (反応物) の各温度における平均減量速度と平均残存重量とから前節と同様にして熱分解データのアレニユース・プロットの Fig. 8 を得た。この図とそのデータから求められた各試料の熱分解反応の活性化エネルギーの数値を Table 10 に示した。

Fig. 7 の反応物の平均減量速度曲線によれば、セルロースとパルプの各試料ではいずれも 280°C 付近のピークを中心として 250~310°C 間に 1 つの山を形成し、これがセルロースの主たる熱分解温度範囲であり、KLASON リグニンの各試料では 300~400°C (最終) 間に 380°C をピークとして 1 つの山を形成し、これがリグニンの主たる熱分解温度範囲であることを示している。

セルロースとパルプの各試料の 200~260°C における熱分解は前節の Table 1, 4 の結果から主としてヘミセルロースの大部分とセルロースの 1 部により、310~400°C における熱分解は 310°C 炭化物の 2 次的分解によると考え、また KLASON リグニンの各試料の 200~310°C における熱分解はリグニン構造の側鎖部分すなわちメトオキシル基のような熱に弱い部分の副次的な分解によると考えた。

Fig. 5, 6, 7 のデータに基づいて作られた Fig. 8 のアレニユース・プロットは直線によく乗り、これから算出された Table 10 の活性化エネルギーの数値によれば、セルロース、パルプの各試料の熱分解過程における主反応の温度範囲と活性化エネルギーは 250~290°C, 47~67 kcal·mol<sup>-1</sup>, KLASON リグニンの各試料のそれは 290~400°C, 27~29 kcal·mol<sup>-1</sup> であった。

これらの活性化エネルギーの数値は、セルロースおよびパルプの各試料では既往のセルロースなどの TG 曲線から得られた高い値<sup>21)72)84)102)104)105)113)167)170)</sup> にほぼ一致しており、KLASON リグニンの各試料では同じく既往のリグニンの熱分析から得られた 20 kcal·mol<sup>-1</sup> 以下の値<sup>104)124)125)</sup> よりも高い値が得られ

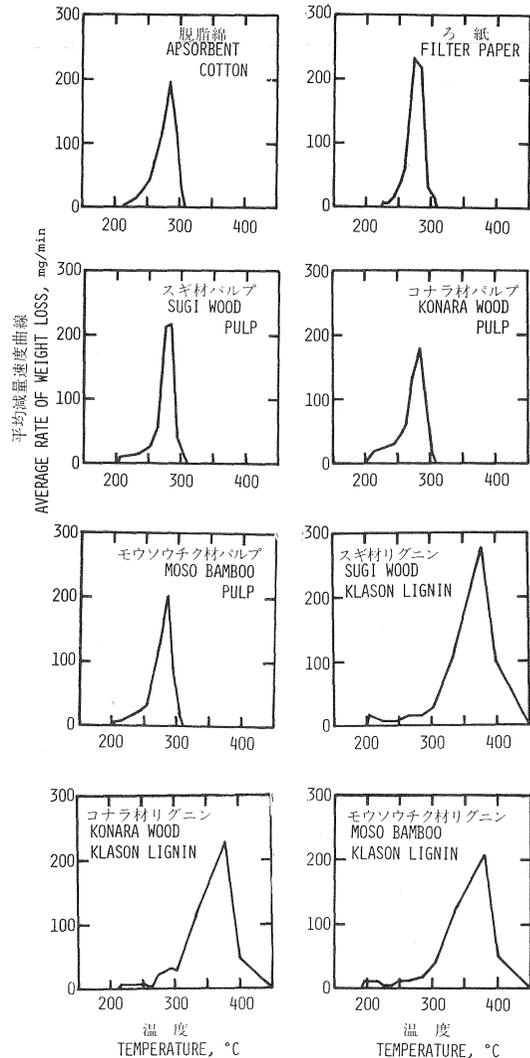


Fig. 7 木材成分の熱分解における反応物の平均減量速度曲線

Average rate curves of weight loss of wood component as a reactant during pyrolysis to 400°C.

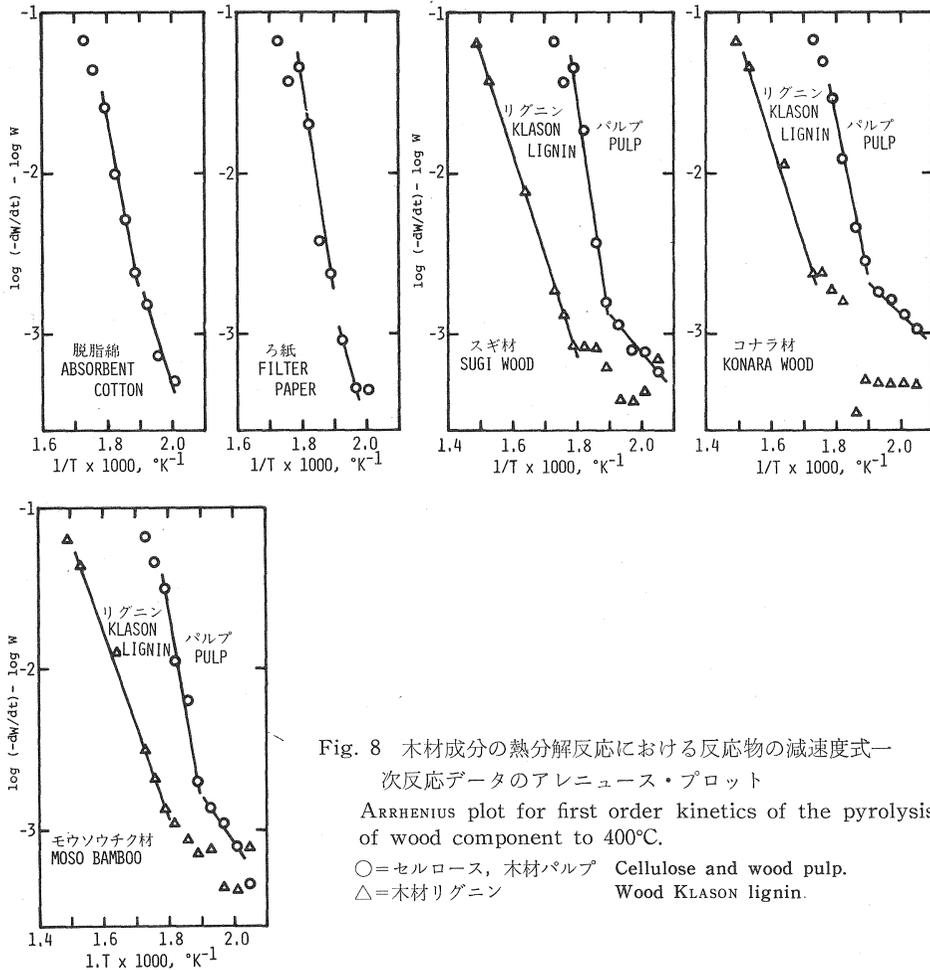


Fig. 8 木材成分の熱分解反応における反応物の減速度式一次反応データのアレニュース・プロット

ARRHENIUS plot for first order kinetics of the pyrolysis of wood component to 400°C.

○=セルロース, 木材パルプ Cellulose and wood pulp.  
△=木材リグニン Wood KLASON lignin.

た。これは従来のように計算の基礎としてもっぱら炭化物の残存重量データを使用せず、むしろ前節で述べたように反応物の残存重量データによったからである。

#### 4. 900°C までの木材および木材成分の炭化過程における変化

ろ紙および木材からのホロセルロース、セルロース、パルプ、KLASON リグニンならびに木材などの各試料を 900°C まで炭化し、その過程における化学的変化および熱分解と炭化の反応について各加熱温度別（無処理、180°C、260°C、310°C、400°C、500°C、700°C、900°C）炭化物の赤外線吸収スペクトル、元素分析、O/C、H/C の原子数比曲線、収量などの結果から検討した。

##### (1) 実験方法

##### (1-1) 試料

ろ紙（東洋ろ紙 No. 7）とスギ材およびコナラ材ならびにそれらのパルプ、KLASON リグニンなどの各試料は前節の実験で用いたものと同じである。

ホロセルロースとセルロースの各試料は、スギ材（30年生、栃木県産）およびコナラ材（50年生、宮崎県産）を粉碎し、それぞれ 40~60 メッシュの部分をとってアルコール・ベンゼン混液による抽出を行

Table 10. セルロース, 木材成分の熱分解反応の活性化エネルギー  
Activation energy for the pyrolysis of wood components to 400°C

試料 Material	温度範囲 Temperature range (°C)	活性化エネルギー Activation energy (kcal/mol)
脱脂綿 Absorbent cotton	230~250	32
	250~290	47
ろ紙 Filter paper	230~250	33
	250~290	58
スギ材パルプ SUGI wood pulp	210~250	11
	250~290	67
コナラ材パルプ KONARA wood pulp	210~250	9
	250~290	47
モウソウチク材パルプ MOSO bamboo pulp	220~250	14
	250~290	48
スギ材リグニン SUGI wood KLASON lignin	280~400	29
コナラ材リグニン KONARA wood KLASON lignin	300~400	29
モウソウチク材リグニン MOSO bamboo KLASON lignin	280~400	27

い, これらの抽出済み木粉から各材のホロセルロース, セルロースの各試料を得た。

ホロセルロースは亜塩素酸ソーダ法により, セルロースはこのホロセルロースから 17.5% 苛性ソーダ溶液可溶部を除去してそれぞれを調製した。

別にスギ材のアルコール・ベンゼン混液による抽出済み木粉をトルエンに浸漬し, 振動式ボールミルで摩砕したのちジオキサンで抽出して得たスギ材の MWL リグニンも試料とした。

各試料の水分含有量は 10% 以下で, 1 回の炭化実験に用いた量は 40~900 mg であった。

#### (1-2) 炭化法

炭化装置は大中小の横に並ぶ 3 個の管状電気炉からなるマクロ元素分析装置を用いた。これら電気炉の中心孔に長さ 1 m, 外径 24 mm, 内径 19 mm の石英管を置いた。大電気炉の中央部に位置する石英管内に試料を入れた白金ボートをさし込んだ。

白金ボートの大きさは, 長さ 60 mm, 幅 10 mm, 深さ 10 mm, 重量約 6.7 g である。中電気炉の中央部に位置する石英管内には木炭粒を詰めた銅金網の円筒がある。白金ボートが置かれた位置の石英管と大電気炉の加熱面との間にクロメル・アルメル熱電対の先端を置き加熱温度の測定点とした。

400°C までの加熱方法は, はじめの 1 時間で 200°C (約  $3.3^{\circ}\text{C}\cdot\text{分}^{-1}$  の上昇速度) にし, その後約  $0.75^{\circ}\text{C}\cdot\text{分}^{-1}$  の上昇速度で加熱し, はじめから 5 時間 30 分で 400°C に達するようにした。400°C 以上 900°C までの加熱方法は, 400°C 炭化物を試料として用い, はじめから約  $3.3^{\circ}\text{C}\cdot\text{分}^{-1}$  の上昇速度で加熱し 5 時間で 900°C に達するようにした。この温度はすべて石英管内の白金ボートの位置における温度であるが, 実際の測温点は石英管外であるから空実験による石英管内外温度の測定結果から温度の補正值は 400°C ま

での加熱方法では +8~10°C, 900°C までの加熱方法では 400°C 以下で +20~30°C, 400~900°C で +30~50°C であり, 温度の上昇にしたがって補正値を大きくとった。

加熱中および加熱停止後も炭化物を取り出すまで流量 80 ml・分<sup>-1</sup> の高純度窒素ガスを小電気炉側から石英管内に通じた。この窒素ガスはそのボンベから塩化カルシウムの円筒を通り石英管に入る。大電気炉の中央部に位置する試料の白金ボートの温度が約 200°C に達したときにその約 20 cm 手前にある木炭層(中電気炉の中央部)の温度が 300°C 以上になるように調節して窒素ガス中に含まれる微量の酸素を除いた。石英管外に出てきたガスは水槽を通して排出させた。

(1-3) 加熱温度別炭化物の赤外線吸収スペクトルの測定と元素分析

加熱温度別炭化物試料は, 無処理試料と加熱最高温度を 180°C, 260°C, 310°C, 400°C, 500°C, 700°C, 900°C で停止し, 放冷後取り出した各炭化物試料である。これらの各試料をそれぞれ粉碎し, 200 メッシュ以下の部分をとって分析に供した。さらに 2. で用いたスギ材 および コナラ材のブロックとそれらの炭化物の各試料も粉碎して同様に分析に供した。

赤外線吸収スペクトル測定は KBr 加圧錠剤法によった。試料 3.0 mg を臭化カリ 0.6 g と混合粉碎し, その混合物を真空乾燥器で五酸化リンを乾燥剤とし 65°C, 10 時間乾燥した後径 20 mm, 厚さ 0.8 mm の円形タブレットに加圧成型して測定した。赤外線分光光度計は日本分光工業製 DS-301 型 および IRS-2 型を使用し, 元素分析は試料を 4 mg とり島津製作所製ユニバーサル炭水素分析装置によった。

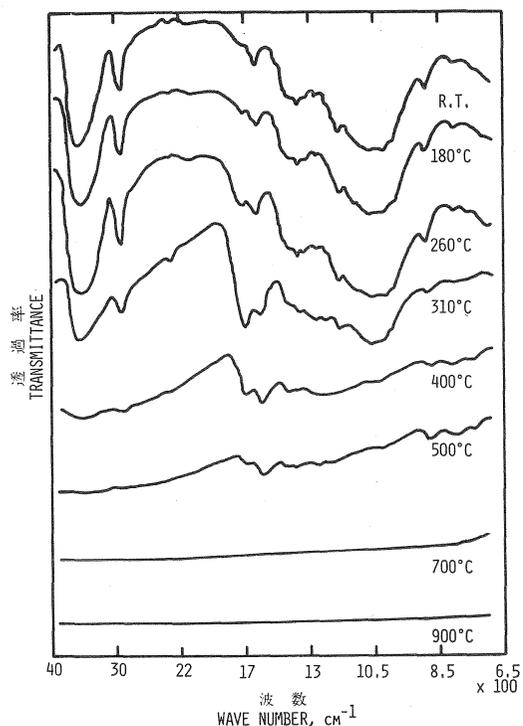


Fig. 9 スギ材セルロース炭化物の赤外線吸収スペクトル  
Infrared spectra of SUGI wood cellulose carbonized to different temperatures.

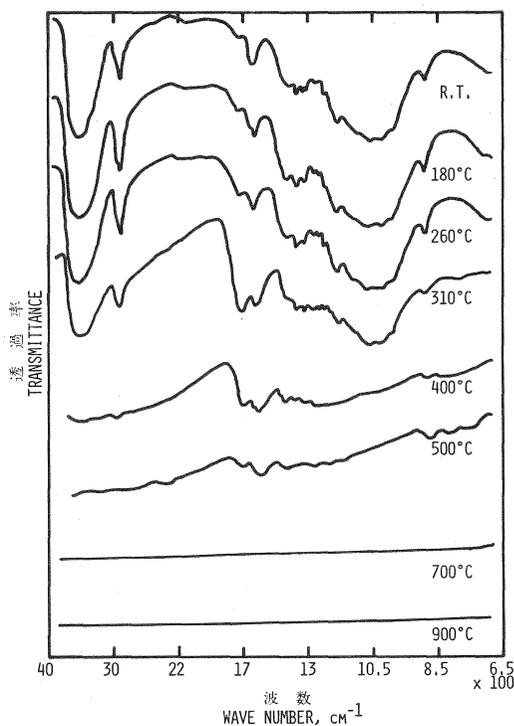


Fig. 10 コナラ材セルロース炭化物の赤外線吸収スペクトル  
Infrared spectra of KONARA wood cellulose carbonized to different temperatures.

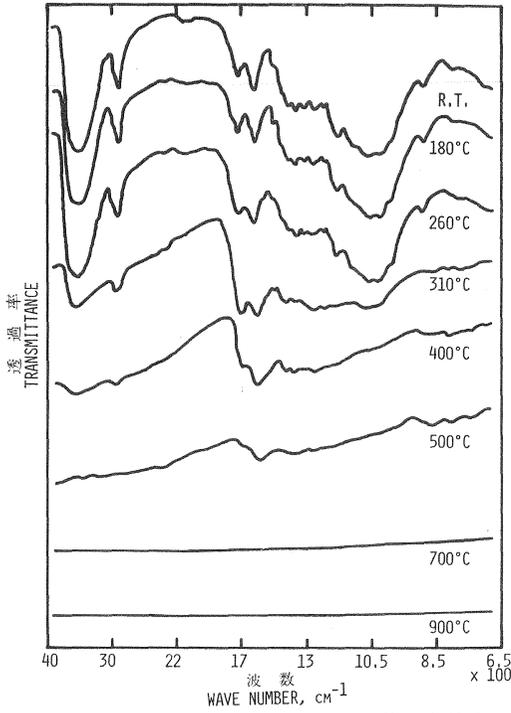


Fig. 11 スギ材ホロセルロース炭化物の赤外線吸収スペクトル  
Infrared spectra of SUGI wood holocellulose carbonized to different temperatures.

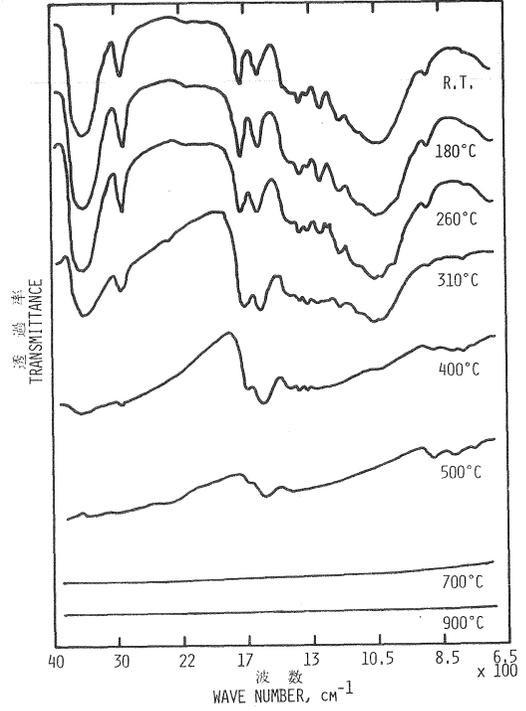


Fig. 12 コナラ材ホロセルロース炭化物の赤外線吸収スペクトル  
Infrared spectra of KONARA wood holocellulose carbonized to different temperatures.

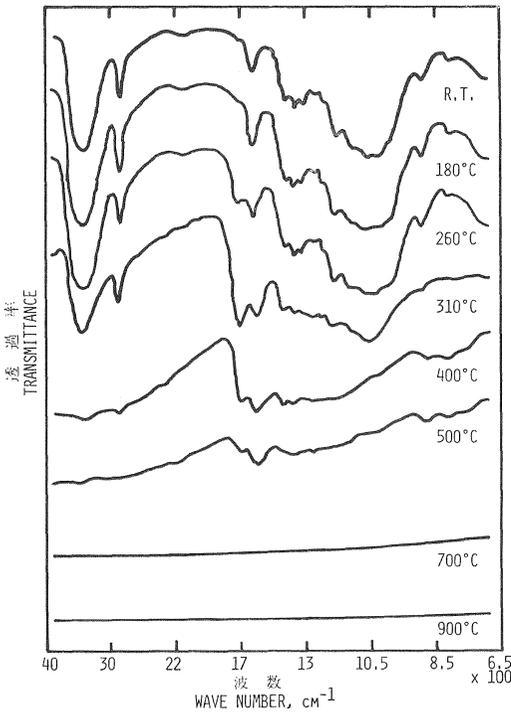


Fig. 13 スギ材パルプ炭化物の赤外線吸収スペクトル  
Infrared spectra of SUGI wood pulp carbonized to different temperatures.

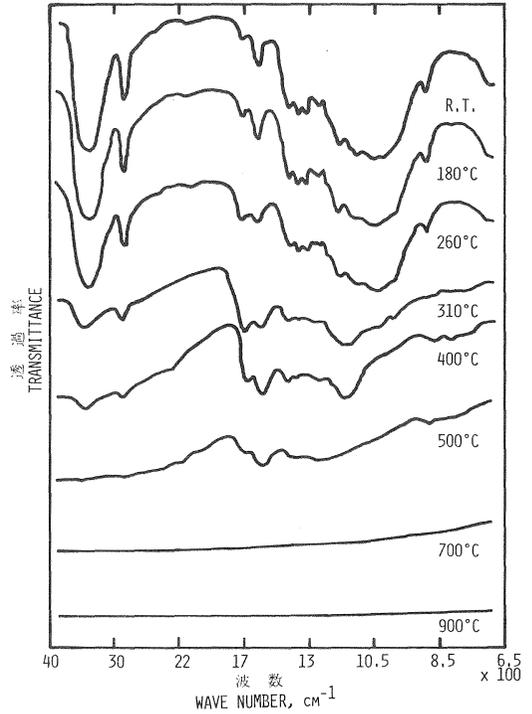


Fig. 14 コナラ材パルプ炭化物の赤外線吸収スペクトル  
Infrared spectra of KONARA wood pulp carbonized to different temperatures.

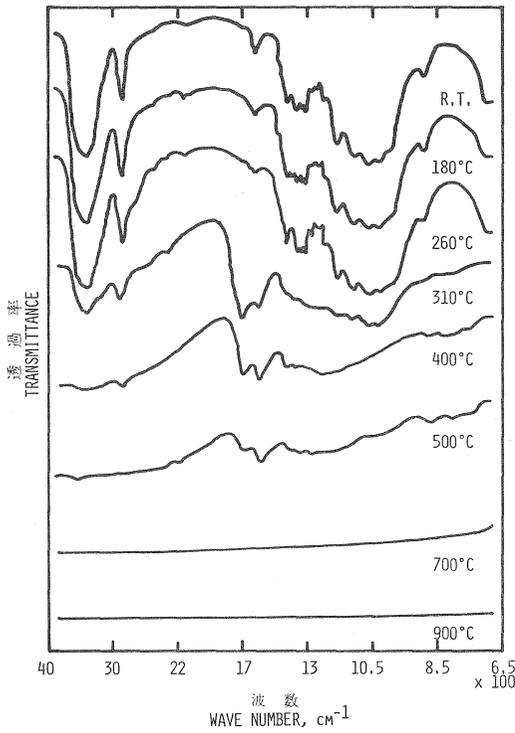


Fig. 15 ろ紙炭化物の赤外線吸収スペクトル  
Infrared spectra of filter paper carbonized to different temperatures.

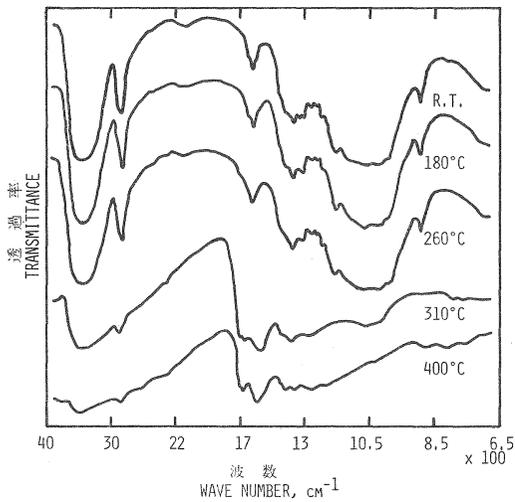


Fig. 17 コナラ材パルプ炭化物の4 N. KOH 溶液処理物の赤外線吸収スペクトル  
Infrared spectra of KONARA wood pulp treated with 4 N. KOH sol. after carbonizing to different temperatures.

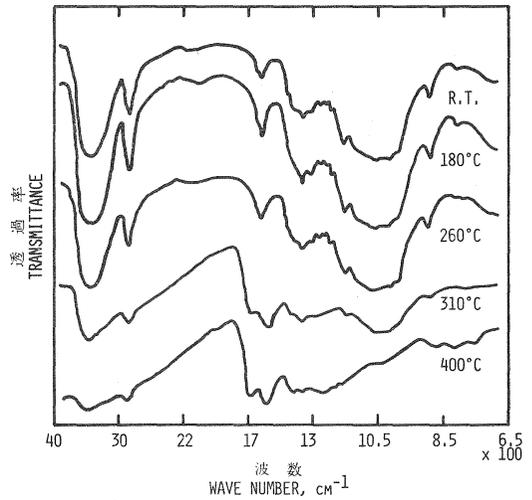


Fig. 16 スギ材パルプ炭化物の4 N. KOH 溶液処理物の赤外線吸収スペクトル  
Infrared spectra of SUGI wood pulp treated with 4 N. KOH sol. after carbonizing to different temperatures.

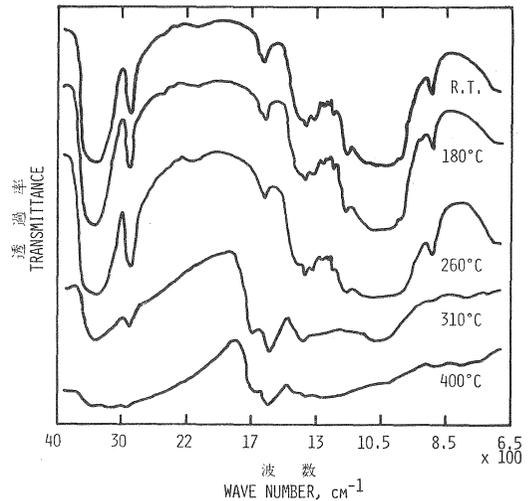


Fig. 18 ろ紙炭化物の4 N. KOH 溶液処理物の赤外線吸収スペクトル  
Infrared spectra of filter paper treated with 4 N. KOH sol. after carbonizing to different temperatures.

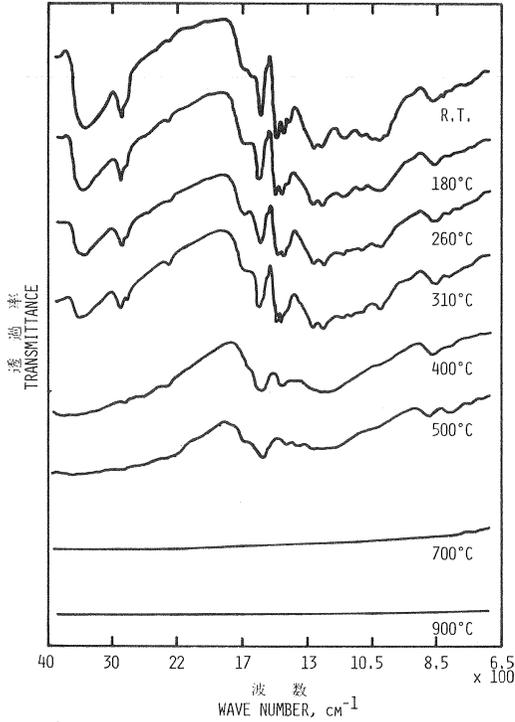


Fig. 19 スギ材リグニン炭化物の赤外線吸収スペクトル

Infrared spectra of SUGI wood KLASON lignin carbonized to different temperatures.

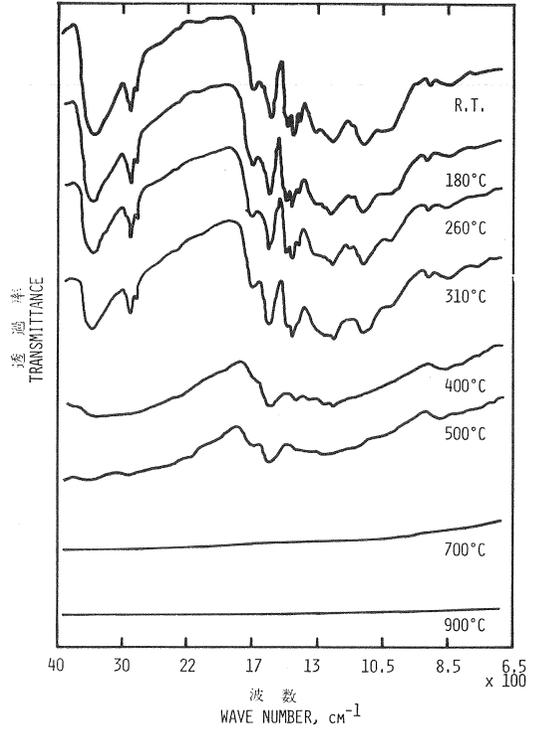


Fig. 20 コナラ材リグニン炭化物の赤外線吸収スペクトル

Infrared spectra of KONARA wood KLASON lignin carbonized to different temperatures.

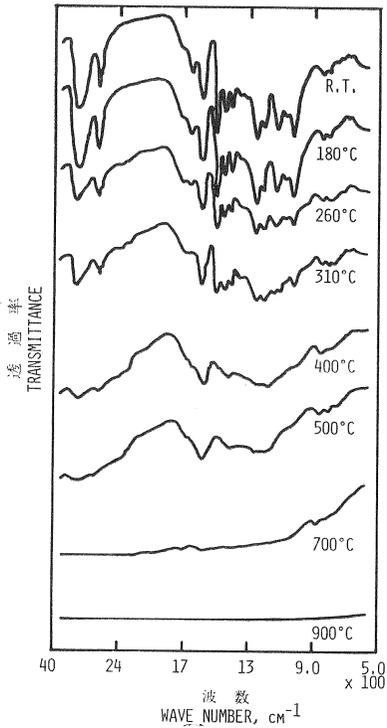


Fig. 21 スギ材 MWL リグニン炭化物の赤外線吸収スペクトル

Infrared spectra of SUGI MWL carbonized to different temperatures.

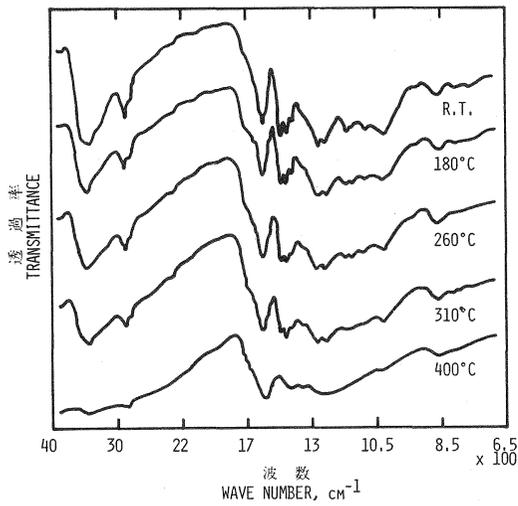


Fig. 22 スギ材リグニン炭化物の 4N. KOH 溶液処理物の赤外線吸収スペクトル  
Infrared spectra of SUGI wood KLASON lignin treated with 4N. KOH sol. after carbonizing to different temperatures.

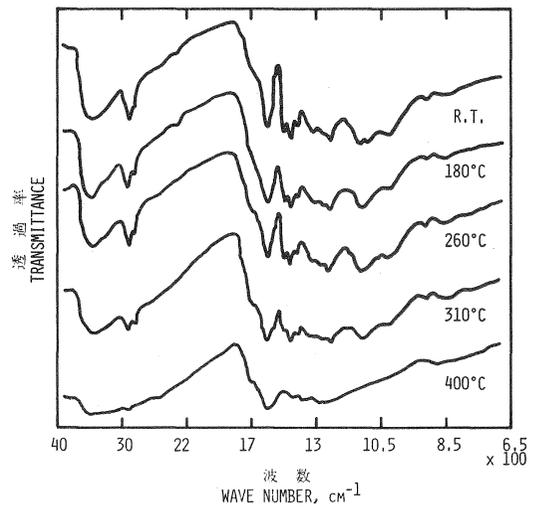


Fig. 23 コナラ材リグニン炭化物の 4N. KOH 溶液処理物の赤外線吸収スペクトル  
Infrared spectra of KONARA wood KLASON lignin treated with 4N. KOH sol. after carbonizing to different temperatures.

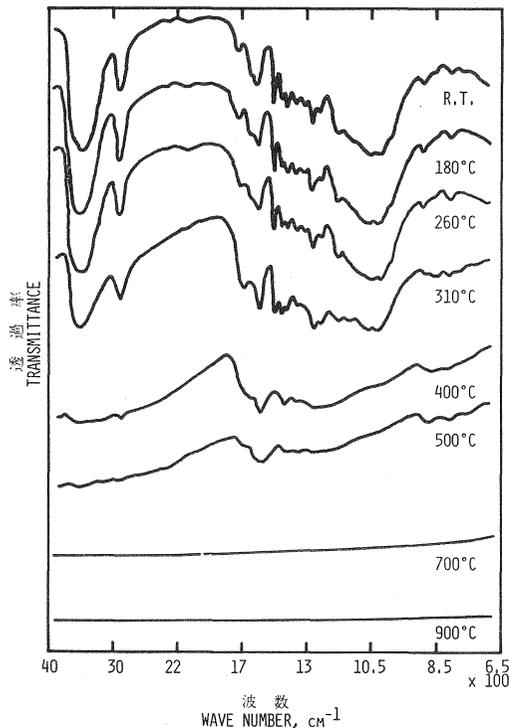


Fig. 24 スギ材材粉 (40~60 メッシュ) 炭化物の赤外線吸収スペクトル  
Infrared spectra of SUGI wood (40 to 60 mesh) carbonized to different temperatures.

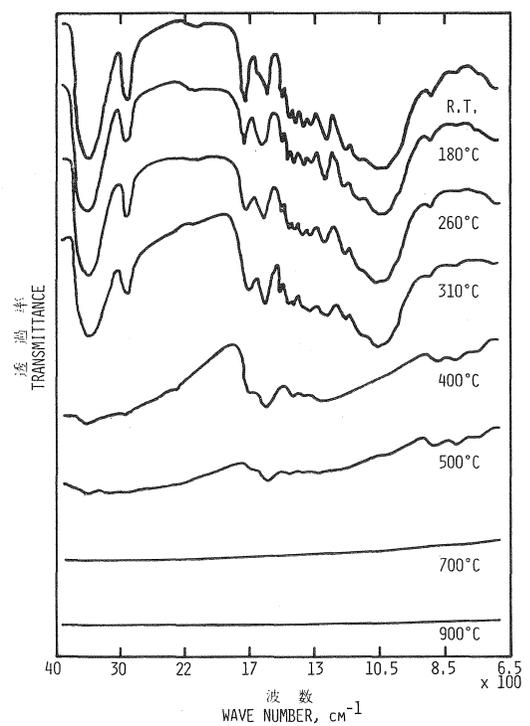


Fig. 25 コナラ材材粉 (40~60 メッシュ) 炭化物の赤外線吸収スペクトル  
Infrared spectra of KONARA wood (40 to 60 mesh) carbonized to different temperatures.

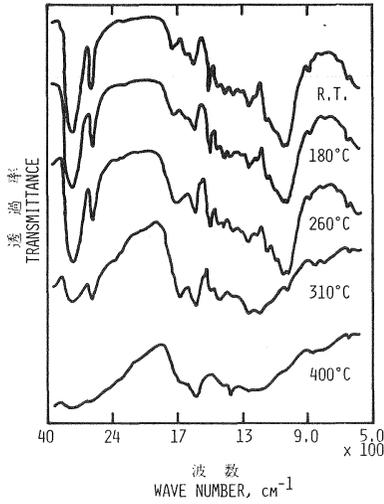


Fig. 26 スギ材ブロック炭化物の赤外線吸収スペクトル  
Infrared spectra of SUGI wood (block) carbonized to different temperatures.

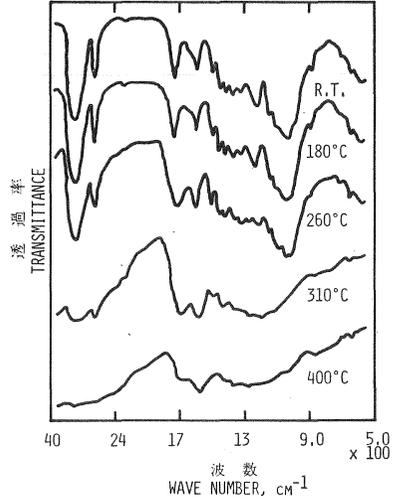


Fig. 27 コナラ材ブロック炭化物の赤外線吸収スペクトル  
Infrared spectra of KONARA wood (block) carbonized to different temperatures.

Table 11. 木材および木材成分各試料の炭化物の赤外線吸収スペクトルにおける 1,700 cm<sup>-1</sup> 前後のバンドの吸光度

Optical densities of around 1,700 cm<sup>-1</sup> band in infrared spectra of wood and its components carbonized to different temperatures

試料 Material		最高温度 Max. temp. (°C)			
		無処理 Orig.	180	260	310
スギ材粉	SUGI wood (meal, 40~60 mesh)	0.09	0.09	0.11	0.27
コナラ材粉	KONARA wood (meal, 40~60 mesh)	0.29	0.18	0.18	0.28
スギ材ブロック	SUGI wood (block)	0.09	0.09	0.18	0.33
コナラ材ブロック	KONARA wood (block)	0.21	0.19	0.22	0.44
スギ材ホロセルロース	SUGI wood holocellulose	0.23	0.16	0.23	0.45
コナラ材ホロセルロース	KONARA wood holocellulose	0.23	0.27	0.25	0.45
スギ材パルプ	SUGI wood pulp	0.02	0.03	0.17	0.60
コナラ材パルプ	KONARA wood pulp	0.06	0.08	0.17	0.52
スギ材セルロース	SUGI wood cellulose	0.05	0.04	0.14	0.53
コナラ材セルロース	KONARA wood cellulose	0.04	0.05	0.10	0.41
ろ紙	Filter paper	0.02	0.01	0.02	0.50
スギ材 MWL リグニン	SUGI MWL	0.10	0.11	0.10	0.09
スギ材リグニン	SUGI wood KLASON lignin	0.17	0.19	0.16	0.15
コナラ材リグニン	KONARA wood KLASON lignin	0.28	0.33	0.26	0.26
4 N. KOH 溶液で処理した無処理試料および炭化物試料 Original and carbonaceous residue samples treated with 4 N. KOH solution.					
スギ材パルプ	SUGI wood pulp	0.02	0.02	0.04	0.38
コナラ材パルプ	KONARA wood pulp	0.02	0.02	0.05	0.72
ろ紙	Filter paper	0.02	0.02	0.01	0.36
スギ材リグニン	SUGI wood KLASON lignin	0.11	0.14	0.18	0.18
コナラ材リグニン	KONARA wood KLASON lignin	0.15	0.20	0.26	0.31

Table 12. 木材および木材成分各試料の炭化物の赤外線吸収スペクトル  
 における  $1,600\text{ cm}^{-1}$  前後のバンドの吸光度  
 Optical densities of around  $1,600\text{ cm}^{-1}$  band in infrared spectra of  
 wood and its components carbonized to different temperatures

試 料 Material	最高度 Max. temp. (°C)			
	無処理 Orig.	180	260	310
スギ材粉 SUGI wood (meal, 40~60 mesh)	0.22	0.19	0.20	0.40
コナラ材粉 KONARA wood (meal, 40~60 mesh)	0.22	0.16	0.20	0.35
スギ材ブロック SUGI wood (block)	0.13	0.14	0.21	0.38
コナラ材ブロック KONARA wood (block)	0.14	0.14	0.21	0.46
スギ材ホロセルロース SUGI wood holocellulose	0.25	0.19	0.28	0.46
コナラ材ホロセルロース KONARA wood holocellulose	0.16	0.20	0.23	0.47
スギ材パルプ SUGI wood pulp	0.14	0.20	0.23	0.47
コナラ材パルプ KONARA wood pulp	0.14	0.16	0.17	0.44
スギ材セルロース SUGI wood cellulose	0.11	0.08	0.17	0.40
コナラ材セルロース KONARA wood cellulose	0.12	0.14	0.15	0.34
ろ紙 Filter paper	0.08	0.07	0.05	0.36
スギ材 MWL リグニン SUGI MWL	0.32	0.31	0.20	0.23
スギ材 リグニン SUGI wood KLASON lignin	0.44	0.41	0.37	0.38
コナラ材 リグニン KONARA wood KLASON lignin	0.47	0.57	0.49	0.58

(2) 結果と考察

(2-1) 炭化物の赤外線吸収スペクトル

木材とその単離成分の加熱による化学構造の変化や熱分解と炭化の反応を各試料とそれらの炭化物の赤外線吸収スペクトルによって調べ、他の分析手法による結果とあわせ考察すると多くの知見が得られる。

スギ材およびコナラ材のセルロース、ホロセルロース、パルプ、ろ紙、KLASON リグニン、スギ材の MWL リグニンならびにスギ材とコナラ材の木粉およびブロック材などの各試料とそれらの炭化物の赤外線吸収スペクトル図を Fig. 9~15, 19~21, 24~27 に示し、パルプ、ろ紙、KLASON リグニンの各試料とそれらの炭化物の 4N 苛性カリ溶液処理後の赤外線吸収スペクトル図を Fig. 16~18, 22, 23 に示した。

各試料とその炭化物 (~310°C) の赤外線吸収スペクトルにおける  $1,700\text{ cm}^{-1}$  付近と  $1,600\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収帯の各吸光度を Table 11, 12 に、また  $1,700\text{ cm}^{-1}$  付近と  $1,600\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収帯の吸光度の  $1,160\text{ cm}^{-1}$  または  $1,500\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯の吸光度に対する比を 100 倍した値、すなわち重要な 2 つの吸収帯の比強度<sup>210)211)</sup> を Table 13 に示した。吸光度算出のためのベースラインには、FRIEDEL<sup>219)</sup> 法により  $1,800\text{ cm}^{-1}$  付近の肩と  $900\text{ cm}^{-1}$  付近の透過率最高のところを結んだ線および後者と  $700\text{ cm}^{-1}$  付近の肩を結んだ線を用いた。

(a) ホロセルロースとセルロース

試料としたホロセルロース、パルプ、セルロースおよびろ紙のヘミセルロース含有率はそれぞれ異なっている。

これら試料の 180°C 炭化物は、180°C までの加熱処理時間が短く、そのスペクトルは全吸収帯を通じて

Table 13. 木材および木材成分各試料の炭化物の赤外線吸収スペクトルにおける  
1,160 cm<sup>-1</sup> または 1,500 cm<sup>-1</sup> のバンドの吸収に対する 1,700 cm<sup>-1</sup> 前  
後および 1,600 cm<sup>-1</sup> 前後の各バンドの吸収の比強度

Relative intensities of around 1,700 cm<sup>-1</sup> and 1,600 cm<sup>-1</sup> band / 1,160 cm<sup>-1</sup>  
or 1,500 cm<sup>-1</sup> band in infrared spectra of wood and its components car-  
bonized to different temperatures

試料 Material	最高温度 Max. temp. (°C)	波数 Wave number (cm <sup>-1</sup> )			波数 Wave number (cm <sup>-1</sup> )		
		前後 Around 1,700	前後 Around 1,600	1,160	前後 Around 1,700	前後 Around 1,600	1,500
スギ材粉 SUGI wood (meal, 40~60 mesh)	無処理 Orig.	18	43	100	29	70	100
	180	18	37	100	27	58	100
	260	25	46	100	36	68	100
	310	64	97	100	64	98	100
コナラ材粉 KONARA wood (meal, 40~60 mesh)	無処理 Orig.	47	36	100	129	100	100
	180	51	45	100	130	116	100
	260	47	54	100	116	132	100
	310	72	90	100	111	139	100
スギ材ブロック SUGI wood (block)	無処理 Orig.	22	33	100	36	53	100
	180	26	40	100	39	60	100
	260	44	52	100	66	78	100
	310	107	125	100	128	148	100
コナラ材ブロック KONARA wood (block)	無処理 Orig.	62	41	100	148	97	100
	180	57	40	100	137	98	100
	260	56	52	100	127	119	100
	310	131	136	100	180	186	100
スギ材 ホロセルロース SUGI wood holocellulose	無処理 Orig.	42	44	100			
	180	35	41	100			
	260	52	61	100			
	310	146	147	100			
コナラ材 ホロセルロース KONARA wood holocellulose	無処理 Orig.	56	39	100			
	180	58	43	100			
	260	55	51	100			
	310	127	131	100			
スギ材パルプ SUGI wood pulp	無処理 Orig.	4	25	100			
	180	4	24	100			
	260	20	27	100			
	310	120	94	100			
コナラ材パルプ KONARA wood pulp	無処理 Orig.	8	19	100			
	180	10	20	100			
	260	25	26	100			
	310	88	74	100			
スギ材セルロース SUGI wood cellulose	無処理 Orig.	10	24	100			
	180	11	21	100			
	260	20	26	100			
	310	128	97	100			

Table 13. (つづき) (Continued)

試料 Material	最高温度 Max. temp. (°C)	波数 Wave number (cm <sup>-1</sup> )			波数 Wave number (cm <sup>-1</sup> )		
		前後 Around 1,700	前後 Around 1,600	1,160	前後 Around 1,700	前後 Around 1,600	1,500
コナラ材セルロース KONARA wood cellulose	無処理 Orig.	10	32	100			
	180	8	23	100			
	260	19	29	100			
	310	106	88	100			
ろ紙 Filter paper	無処理 Orig.	2	11	100			
	180	2	9	100			
	260	2	6	100			
	310	142	104	100			
スギ材 MWL リグニン SUGI MWL	無処理 Orig.				16	52	100
	180				17	50	100
	260				34	67	100
	310				32	84	100
スギ材リグニン SUGI wood KLASON lignin	無処理 Orig.				35	63	100
	180				35	75	100
	260				36	80	100
	310				31	76	100
コナラ材リグニン KONARA wood KLASON lignin	無処理 Orig.				51	87	100
	180				52	89	100
	260				52	89	100
	310				44	97	100

4 N. KOH 溶液で処理した無処理試料および炭化物試料

Original and carbonaceous residue samples treated with 4 N. KOH solution.

スギ材パルプ SUGI wood pulp	無処理 Orig.	3	10	100			
	180	3	24	100			
	260	6	25	100			
	310	138	185	100			
コナラ材パルプ KONARA wood pulp	無処理 Orig.	2	19	100			
	180	2	18	100			
	260	8	24	100			
	310	189	248	100			
ろ紙 Filter paper	無処理 Orig.	2	13	100			
	180	2	14	100			
	260	1	10	100			
	310	137	194	100			
スギ材リグニン SUGI wood KLASON lignin	無処理 Orig.				18	78	100
	180				33	91	100
	260				36	98	100
	310				32	106	100
コナラ材リグニン KONARA wood KLASON lignin	無処理 Orig.				27	93	100
	180				39	102	100
	260				46	113	100
	310				56	126	100

各無処理試料のパターンとほとんど同じであった。このことから、180°C までは熱分解がほとんど進んでいないと考えられる。

水素結合した水酸基による  $3,400\text{ cm}^{-1}$  および脂肪族の CH による  $2,920\text{ cm}^{-1}$  の吸収は、熱分解を開始してから 400°C まで加熱温度が高くなるほど弱くなっている。このことはセルロース、ヘミセルロースの構成糖の OH 基および  $\equiv\text{CH}$ ,  $=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$  基などによる吸収がそれぞれ熱分解の進行とともに減少することを示しており、500°C 炭化物ではきわめてわずかとなり、700°C 炭化物では全く消失する。

セルロースとパルプの  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動による  $1,720\text{ cm}^{-1}$  の吸収は、無処理試料と 180°C 炭化物では弱く、260°C 炭化物ではろ紙の場合は 180°C 炭化物の吸収とほとんど同じで変化はないがセルロースとパルプでは比較的強い吸収となり、310°C 炭化物ではすべての試料が  $1,700\text{ cm}^{-1}$  の方へ移動してさらに強い吸収となった。この吸収は 310°C 以上では次第に弱くなり、700°C 炭化物では消失する。

コナラパルプの無処理試料と 180°C 炭化物の  $1,720\text{ cm}^{-1}$  の吸収が、スギパルプやセルロース、ろ紙のそれよりも強いのはコナラパルプ中に含有されているヘミセルロースのアセチル基とウロン酸残基によるもので、アルカリ処理によって取り除くことができ、また  $1,240\text{ cm}^{-1}$  の吸収と関連している。コナラパルプなどとその炭化物のアルカリ処理物のスペクトルについては後述する。 $1,240\text{ cm}^{-1}$  の吸収はアセチル基をもつ化合物の特性吸収であり、セルロースとリグニンには存在しない<sup>212)213)</sup>。木材中のアセチル基とウロン酸のそれぞれの含有量は、針葉樹材 (N 材) では 1~2%, 3~4%, 広葉樹材 (L 材) では 4~5%, 3~5% であるから N 材と L 材の間のアセチル基の含有量の差は大きい<sup>214)</sup>。

コナラホロセルロースはスギホロセルロースやコナラパルプよりも多量のアセチル基をもっているので、 $1,730\text{ cm}^{-1}$  と  $1,240\text{ cm}^{-1}$  の吸収がスギホロセルロースやコナラパルプよりも強くあらわれ、260°C 炭化物のこれらの吸収に大きく影響している。

ホロセルロースの  $1,240\text{ cm}^{-1}$  の吸収は、加熱温度の上昇とともに弱くなり 310°C 炭化物ではほとんど消失する。また、ヘミセルロース、セルロース、木材の熱分解における 300°C までの生成ガス中に炭酸ガスが多量に見出されること<sup>6)25)26)140)</sup>はカルボキシル基の分解によるものも含まれるであろう。

上述のことから、ホロセルロース、パルプ、セルロースの 180~260°C 間の変化にはアセチル基とカルボキシル基の減少と新たなカルボニル基あるいはカルボキシル基の生成があったと考えられ、この変化は主としてヘミセルロースの熱分解によるものであろう。310°C 炭化物の  $1,710\sim 1,700\text{ cm}^{-1}$  の吸収は前述のようにきわめて強い吸収であり、これはろ紙、セルロースの 260~310°C 間の吸収の変化でわかるように主としてセルロースの熱分解によるものであり、この加熱温度間でカルボニル基とカルボキシル基の分解と新たな生成が同時に行われたと考えられる。310°C 以上においてはこれらのグループは加熱温度の上昇とともに次第に減少し、700°C 炭化物では消失する。

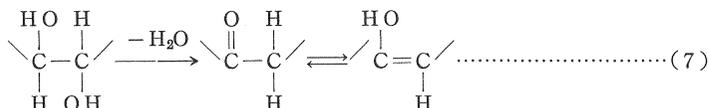
有機酸塩のスペクトルでは、 $1,700\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が消失して  $1,600\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が強くなり、 $1,380\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が弱くあらわれる<sup>213)215)</sup>。これを利用して、パルプおよびその炭化物を 4N・苛性カリ溶液で処理 (95°C で 2 時間、ろ過、水洗、乾燥) すると、 $1,700\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が 260°C 炭化物では大部分が消失してわずかが残り、310°C 炭化物では一部が消失して大部分が残った。しかし、260°C 炭化物では、 $1,600\text{ cm}^{-1}$  の吸収が強くなり、 $1,380\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収も現われなかった。Table 11 に示した  $1,700\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収の吸光度の値によれば、アルカリ処理したパルプの 260°C 炭化物が 180°C 炭化物よりも大きく、ろ紙ではアルカリ処理による 260°C 炭化物と 180°C 炭化物との間の差があまり無かった

ことからパルプの 180~260°C 間で主としてヘミセルロースの熱分解によるカルボニル基の新たな生成があったことが判明した。

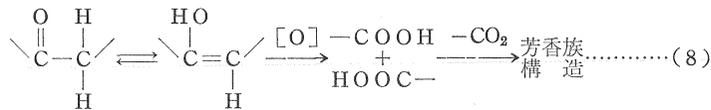
パルプおよびろ紙の 310°C 炭化物では 260°C 炭化物よりも 1,700 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収の吸光度が非常に大きく、アルカリ処理物でも同様で、260~310°C 間で主としてセルロースの熱分解による新たなカルボニル基とカルボキシル基のかかりの生成があったことが認められた。このときのカルボキシル基の生成量は少ないが、カルボニル基の生成量はかなり多かった。

1,630~1,615 cm<sup>-1</sup> の吸収は吸着水、結晶水によるとされ<sup>212)216)221)</sup>、またこの付近の吸収は不飽和カルボニル、カルボン酸の非共役の炭素二重結合によるとされている<sup>45)213)</sup>。1,600 cm<sup>-1</sup> の吸収は一般に芳香環二重結合を含む骨格振動によるとされている<sup>213)</sup>、石炭では水素結合したカルボニル基によるものと芳香環二重結合によるものとが重なり合ったものといわれている<sup>217)~220)</sup>。

ホロセルロース、パルプ、セルロースにおける 1,630 cm<sup>-1</sup>、1,620 cm<sup>-1</sup> の吸収の吸光度の値が 180°C 炭化物より 260°C 炭化物の方がいずれも大きくなるが、ろ紙では逆に小さくなり、310°C 炭化物ではすべてが 1,600 cm<sup>-1</sup> に移動するとともにその吸光度が著しく大きくなった。パルプの 260°C 炭化物における 1,620 cm<sup>-1</sup> の吸光度の少しの増加とアルカリ処理によって認められた少しの新たなカルボニル基の生成ならびに 260°C までの初期の熱分解は主としてヘミセルロースによるものでかなりの水の生成があることなどから、180~260°C 間においてパルプ中のヘミセルロースは脱水反応を受け、その糖残基の 2 位と 3 位の炭素にケトン基や二重結合が生成して次式のケト・エノル型互変異性構造が 260°C 炭化物に存在すると考えられる<sup>61)122)</sup>。



310°C 炭化物における 1,700 cm<sup>-1</sup> と 1,600 cm<sup>-1</sup> の強い吸収は、ろ紙炭化物のこれらの吸収帯で明らかかなように主としてセルロースの熱分解によるもので、これらの吸収の吸光度と比強度の値が 260°C 炭化物のそれらと比べて著しく増大していることやアルカリ処理による変化ならびに他の吸収帯の大きな変化から、多量のカルボニル基と少量のカルボキシル基ならびに芳香環の新たな生成があったことを示している。芳香環の生成は、ヘミセルロースとセルロースの構造に由来する他のすべての吸収帯がきわめて弱くなったり消失した段階でみられることから、炭水化物としての構造が 310°C 付近でほとんどあるいは全く破壊されて、熱に対してより安定な芳香族構造に変化したことを示すものである。260~310°C 間の熱分解において、セルロースの減量が他の 2 成分と比べて最も大きく、炭素含量が多くなり、多量の水を含む留出液と多量の炭酸ガスを含むガスの発生があり<sup>6)7)</sup>、ヘミセルロースの 260°C までの熱分解におけるよりも多量のカルボニル基とかなりのカルボキシル基の新たな生成が認められたことなどから、ヘミセルロースと同様にセルロースも脱水反応によって糖残基にケト・エノル型の互変異性構造の生成<sup>45)47)58)59)222)</sup>があり、その一部は酸化分解まで進むものと推定される。したがってセルロースはこの温度範囲でケト・エノル型構造物質の中間体あるいはその一部がさらにその酸化分解物を経て芳香族構造に変化する経路が考えられる<sup>47)223)249)</sup>。また、ヘミセルロース、セルロースの 250~300°C の熱分解において炭酸ガスの生成量はその前後の温度領域よりもきわめて多いこと<sup>6)25)26)140)</sup>は炭水化物構造の消失とつづく芳香族化に関係があろう<sup>51)</sup>。



400°C と 500°C の両炭化物では 1,600 cm<sup>-1</sup> の吸収が次第に弱くなり、縮合多環芳香族構造によるとされる 870 cm<sup>-1</sup>, 815 cm<sup>-1</sup>, 750 cm<sup>-1</sup> の吸収帯が新たに現われ、とくに 500°C 炭化物においてこれらの吸収が明瞭になる<sup>219)227)228)</sup>。

ホロセルロース、パルプ、セルロースの 1,600~700 cm<sup>-1</sup> 間で共通して認められる吸収帯は 1,425 cm<sup>-1</sup>, 1,370 cm<sup>-1</sup>, 1,315 cm<sup>-1</sup>, 1,200 cm<sup>-1</sup>, 1,160 cm<sup>-1</sup>, 1,125~900 cm<sup>-1</sup>, 895 cm<sup>-1</sup> であり、ろ紙ではこの他に 1,335 cm<sup>-1</sup>, 1,280 cm<sup>-1</sup>, 1,230 cm<sup>-1</sup> の吸収帯がみられる。1,425 cm<sup>-1</sup> の吸収帯はピラノース環の炭素 6 位の CH<sub>2</sub> によるものとされているので、その他の吸収帯とともにセルロース分解の指標となる。その他の吸収帯はセルロースとヘミセルロースに共通して関係しているものとされている<sup>212)216)224)~226)</sup>。これらの吸収帯はすべて 310°C 炭化物ではきわめて弱くなるかまたは消失する。そして新たに 1,430 cm<sup>-1</sup>, 1,380 cm<sup>-1</sup>, 1,260 cm<sup>-1</sup> の弱い吸収帯が出現し、400°C 炭化物ではこれらの吸収が幅広く、弱い明瞭となる。500°C 炭化物では、そのスペクトルパターンは炭素含有量 90% 以上の石炭のパターンにきわめて類似している<sup>227)</sup>。

なお、アセチル基による 1,240 cm<sup>-1</sup> とスギのマンナンによる 807 cm<sup>-1</sup> の両吸収は 260°C 炭化物で弱くなり、310°C 炭化物では消失した。310~500°C 炭化物における 1,430~1,410 cm<sup>-1</sup> の吸収は芳香族骨格によるもの、1,380~1,370 cm<sup>-1</sup> の吸収はメチル基によるもの、1,260~1,100 cm<sup>-1</sup> の吸収は芳香族エーテルやフェノール性構造によるものとされている<sup>54)213)220)228)229)</sup>。

上述により、ヘミセルロースとセルロースは 310°C 前後で炭水化物構造が消失し、つづいて芳香族構造に次第に変化し、400°C 以上では縮合多環芳香族構造が現われ、500°C 以上になるとその構造が次第に生長して木炭となると考えられる。

#### (b) リグニン

スギの MWL リグニンと KLASON リグニンならびにそれらの各炭化物のスペクトルを比べてみると、MWL リグニンとその 310°C 炭化物までのスペクトルの各吸収帯が KLASON リグニンのそれらの同じ吸収帯よりも鋭く明瞭に現われている。しかし、どちらも熱分解によるスペクトルの変化が同様であったので、ここで用いたリグニン試料はすべて単離リグニンとして考察することにした。

180°C 炭化物のスペクトルパターンは無処理試料のそれとほとんど同じで 180°C までは熱分解が行われていないと判断した。リグニンの各吸収帯のうち、水素結合した OH 基による 3,400 cm<sup>-1</sup>、脂肪族 CH による 2,920 cm<sup>-1</sup>、リグニン特有の芳香族構造による 1,500 cm<sup>-1</sup>、グエイアシル核、シリングル核による 1,460 cm<sup>-1</sup>, 1,265 cm<sup>-1</sup>, 1,210 cm<sup>-1</sup>, 1,140 cm<sup>-1</sup> (スギ), 1,110 cm<sup>-1</sup> (コナラ), 1,025 cm<sup>-1</sup>, 910 cm<sup>-1</sup> (コナラ) などの吸収は、260°C, 310°C 炭化物で無処理試料, 180°C 炭化物より少しずつ弱まっている。

カルボニル基、カルボキシ基による 1,700 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収は、260°C, 310°C 炭化物と無処理試料とを比べるとあまり変化がないように見えるが、アルカリ処理によって吸光度の値が 260°C または 310°C の炭化物で少しずつ増加していることからこれらの温度までにカルボニル基の新たな生成がいくらかあったと考えられた。1,600 cm<sup>-1</sup> の比強度の値が 260°C 炭化物まで少しずつ増加していることは上述のカル

ポニル基の少しの生成と関係があるものと考えられ、310°C炭化物ではわずかに減少している。芳香族CHによる855 cm<sup>-1</sup>、815 cm<sup>-1</sup>、770 cm<sup>-1</sup> (スギ)、910 cm<sup>-1</sup>、850 cm<sup>-1</sup>、760 cm<sup>-1</sup> (コナラ) の各吸収は310°C炭化物まであまり変化しなかった。

400°C、500°C炭化物では3,400 cm<sup>-1</sup>、2,920 cm<sup>-1</sup>、1,700 cm<sup>-1</sup>、1,600 cm<sup>-1</sup>の吸収が次第に弱くなり、400°C炭化物で1,500~900 cm<sup>-1</sup>における各吸収が消失して新たに1,430 cm<sup>-1</sup>、870 cm<sup>-1</sup>、815 cm<sup>-1</sup>、750 cm<sup>-1</sup>の吸収と1,200 cm<sup>-1</sup>付近の幅広い吸収が現われ、500°C炭化物ではホロセルロース、セルロースの500°C炭化物のスペクトルとよく似たパターンを示すようになり、リグニン構造から縮合多環芳香族構造へ変化したものと考えられた。

### (c) 木 材

木材の熱分解はその単離成分と同様に180°Cまでは乾燥過程であって熱分解がまだ開始されていないと考えられる。180°Cから500°Cまでの各炭化物のスペクトルの各吸収帯は次のように変化する。

3,400 cm<sup>-1</sup>と2,920 cm<sup>-1</sup>の各吸収は、加熱温度の上昇とともに次第に弱くなり、400°C、500°C炭化物ではきわめて弱くなって700°C炭化物では消失する。1,730 cm<sup>-1</sup>の吸収がスギ材よりもコナラ材できわめて強いのはアセチル基の含有量が多いため、1,240 cm<sup>-1</sup>の吸収と関連してみれば理解される。1,240 cm<sup>-1</sup>の吸収は260°C炭化物では弱くなるかほとんど消失することおよび260°C炭化物では1,730 cm<sup>-1</sup>の吸収が1,720~1,710 cm<sup>-1</sup>の方へ移動し幅広くなるとともに吸光度の変化を考慮すれば、180~260°C間において前項(a)の考察のようにヘミセルロースの熱分解による新たなカルボニル基の生成があったものと考えられる。310°C炭化物では1,700 cm<sup>-1</sup>の強い吸収となり、260~310°C間においてセルロースの熱分解による新たなカルボニル基およびカルボキシル基の生成があったものと考えられる。この吸収は400°C、500°C炭化物では次第に弱くなり700°C炭化物では消失する。1,600 cm<sup>-1</sup>の吸収は、その吸光度が260°C炭化物で少し大きくなり、310°C炭化物でかなり増大するが、400°C、500°C炭化物では1,590 cm<sup>-1</sup>に移行し次第に強い吸収となり700°C炭化物で消失する。1,425 cm<sup>-1</sup>、1,335 cm<sup>-1</sup> (スギ材では不明瞭)、1,325 cm<sup>-1</sup> (コナラ材)、1,315 cm<sup>-1</sup> (スギ材) などのセルロースに関係した吸収ならびにセルロースとヘミセルロースに共通して関係する1,370 cm<sup>-1</sup>、1,160 cm<sup>-1</sup>、1,125~900 cm<sup>-1</sup>、895 cm<sup>-1</sup>などの吸収は310°C炭化物でいずれもきわめて弱くなるか消失する。リグニンに関係する1,500 cm<sup>-1</sup>、1,460 cm<sup>-1</sup>、1,265 cm<sup>-1</sup>、1,220 cm<sup>-1</sup>などの吸収はすべて400°C炭化物で消失する。この400°C炭化物では、1,500 cm<sup>-1</sup>以下の波数領域で新たに1,430 cm<sup>-1</sup>、1,380 cm<sup>-1</sup>、1,260 cm<sup>-1</sup>および870 cm<sup>-1</sup>、815 cm<sup>-1</sup>、750 cm<sup>-1</sup>の吸収帯が現われ、とくに後者の3つの吸収帯は500°C炭化物で明瞭となった。

なお、以上の木材成分、ろ紙および木材の700°Cと900°Cの炭化物のスペクトルについては、その背景吸収が大きく各吸収帯が消失したと考えたが、これは炭素の結晶が成長したためであろう。背景吸収は縮合多環芳香族構造の発達による自由電子としてのπ電子の数が増加したためと測定試料調製の際の粉碎が炭化の進行とともに次第に困難になり粒度があらくなることによって光の散乱の影響が大きくなったためとされている<sup>228)</sup>。

### (2-2) 炭化物の収量と元素組成ならびに原子数比曲線

木材とその単離成分の各試料の加熱温度と炭化物の収量と元素組成との関係を Fig. 28 に、各炭化物のO/C原子数比を横軸にH/C原子数比を縦軸にして得たプロットを Fig. 29 にそれぞれ示した。

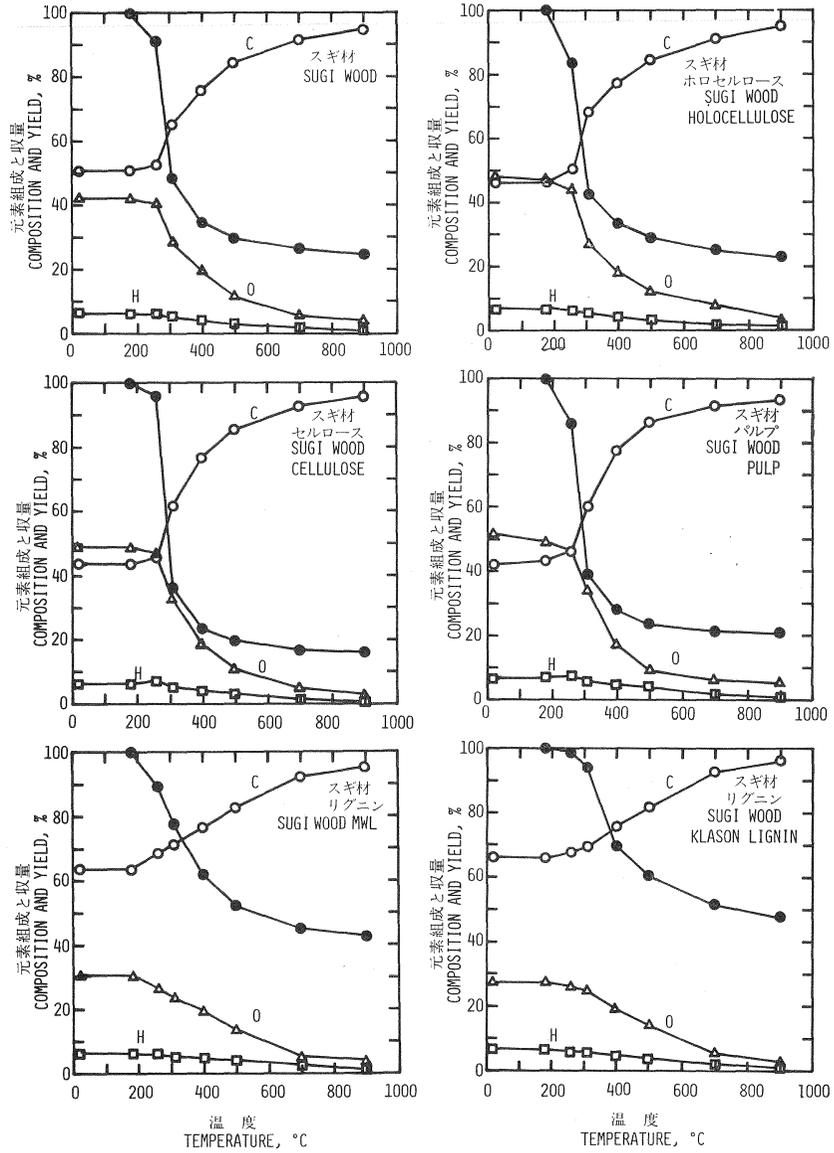


Fig. 28 木材および木材成分の炭化物の元素組成と収量

Elemental composition and yield of carbonaceous residues obtained at different temperatures from wood and wood components.

○=絶乾無灰試料重に対する炭素含有量(%). Carbon content, □=水素含有量(%). Hydrogen content, △=酸素含有量(%). Oxygen content in % of weight of oven-dry, ash-free original sample, ●=絶乾試料重に対する収量(%). Yield in % of weight of oven-dry original sample.

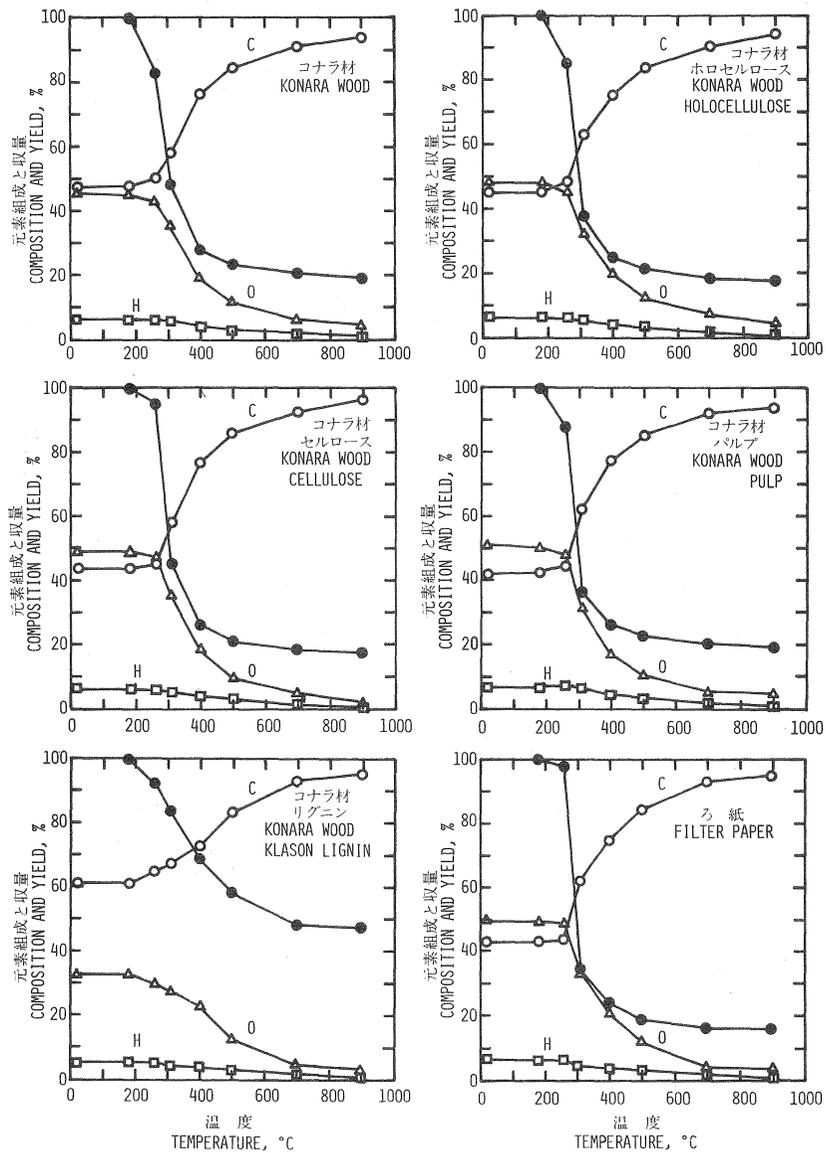


Fig. 28 (つづき) (Continued)

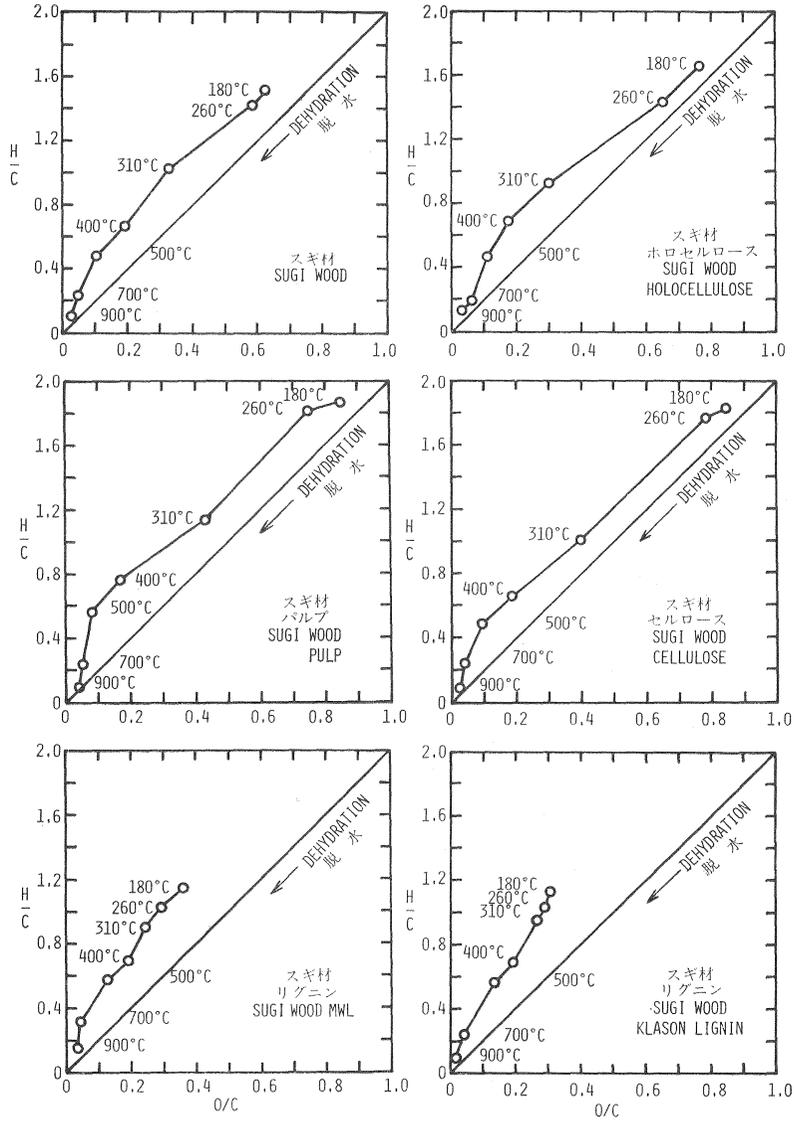


Fig. 29 木材および木材成分の炭化物の O/C—H/C 原子数比曲線  
Atomic ratio diagram of H/C against O/C for carbonaceous residues  
obtained from wood and wood component at different temperatures.

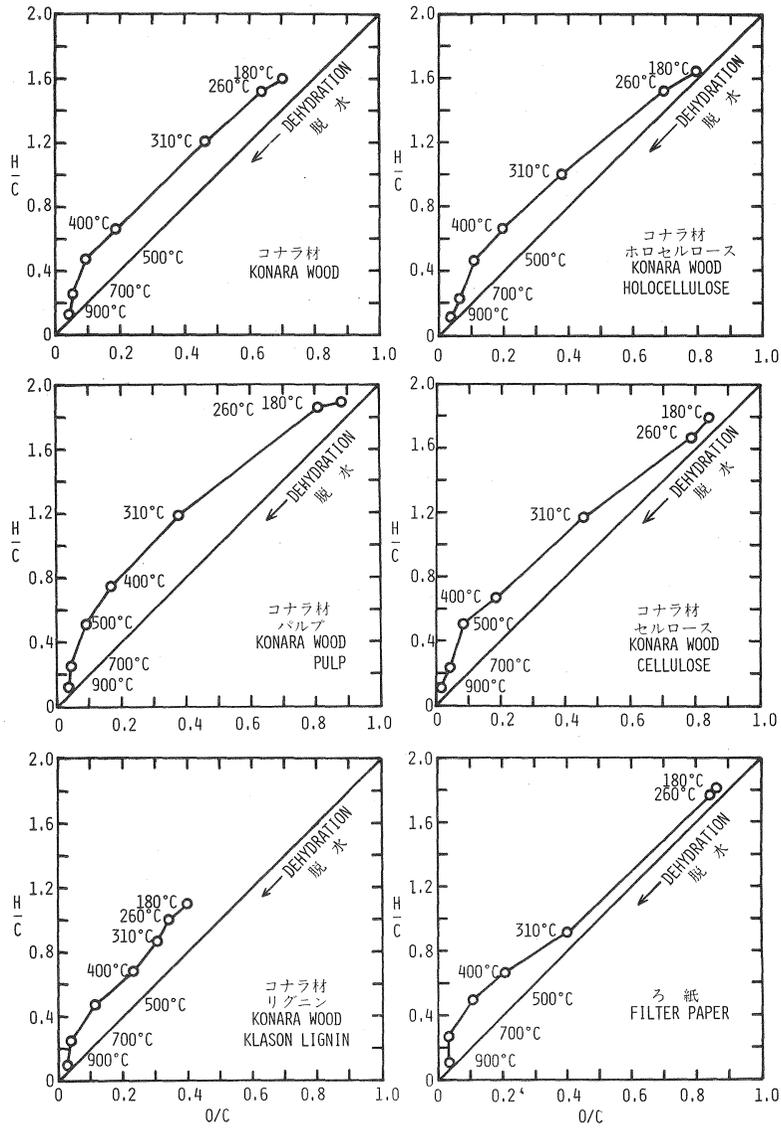


Fig. 29 (つづき) (Continued)

これまでの実験結果から木材とその単離成分の熱分解開始温度は 200°C 前後であり、各成分の基本構造の分解を主とする温度範囲はヘミセルロースでは熱分解開始温度から 260°C、セルロースでは 260~310°C、リグニンでは 310~400°C であることが判明した。

180°C 炭化物の絶乾重量を初期重量として、スギ材とコナラ材およびこれらの各成分のそれぞれの炭化物の収量から上記各分解温度範囲における減量を求めると、木材では 9%, 16% (180~260°C); 43%, 35% (260~310°C); 14%, 20% (310~400°C), ホロセルロースでは 15%, 17% (180~260°C); 41%, 47% (260~310°C); 9%, 12% (310~400°C), セルロースでは 4%, 4% (180~260°C); 60%, 50% (260~310°C); 12%, 18% (310~400°C), リグニンでは 1%, 7% (180~260°C); 5%, 9% (260~310°C); 25%, 25% (310~400°C) であった。したがって、各成分はその基本構造の分解温度範囲で最も大きな減量を示した。

各炭化物の元素組成は、いずれも 500°C までの変化が大きく、それ以上の温度では各元素の量的変化がゆるやかとなった。500°C 炭化物の炭素含有量は 84% となり、700°C 炭化物のそれは 90% を越え、どちらもいわゆる木炭の炭素含有量と同じになる<sup>17)248)</sup>。

原子数比 O/C に対する H/C をプロットして得られる曲線は、その方向から脱水、脱カルボニル基、脱カルボキシ基、脱メタン、脱水素などの分解反応をそれぞれ推定するのに役立つ<sup>46)47)</sup>。ホロセルロース、パルプの 180~260°C 間は脱水、脱カルボキシ基、脱アセチル基、ろ紙、セルロースの 260~310°C 間は脱水、310~500°C 間は脱水、脱カルボニル基、脱カルボキシ基、脱メタン、500°C 以上では脱水素の各反応がそれぞれ行われたと推定される。リグニンでは 500°C までは、脱メトキシ基、脱メタン、500°C 以上では脱水素の各反応が主となっている。木材では、310°C まではホロセルロース、それ以上ではリグニンの各分解反応パターンに類似している。

## 5. 小 括

木材ブロック試料およびその単離主要成分ならびに脱脂綿、ろ紙などの大量試料を用いて、160~400°C 間を比較的ゆっくりした加熱温度上昇速度で熱分解を行い、その過程における留出液とガスの生成量の経過と炭化物の収量および成分組成の変化などから炭化物および試料(反応物)の加熱温度に対するそれぞれの重量残存率曲線ならびに反応物の減量速度曲線が得られ、さらに熱分解反応の各段階における活性化エネルギーが算出された。これらの結果を検討して木材の熱分解反応が次のような過程を経て進行することを明らかにした。

木材ブロックが比較的ゆっくり加熱されると、まず乾燥過程に入り約 200°C に達すると絶乾燥状態になって熱分解が開始される。乾燥過程では、レトルト内の空気の膨脹および木材に吸着されたガスの脱着と含有水分の蒸発による水の留出がみられる。約 200°C から主要成分であるヘミセルロース、セルロース、リグニンがほとんど同時に熱分解を始めるが、その後それぞれ異なる分解過程を進み、400°C における炭化物の炭素含有量は約 79% となる。

この熱分解過程における各主要成分の主たる分解温度範囲は、ヘミセルロースが 200~260°C、セルロースが 260~310°C、リグニンが 310~400°C であり、ヘミセルロースの熱抵抗性が最も弱く、リグニンのそれが最も強いことを示している。これらの各温度範囲に留出液およびガスの生成量ならびに反応物の減量速度の各ピークが 1 個ずつある。

木材およびその単離成分の熱分解反応を 1 次反応として計算作図したアレニウス・プロットは各主要

成分の主分解温度範囲で直線によく乗り、木材の熱分解反応は少くとも 3~4 段階に進行することが認められた。反応物の重量残存率曲線と減量速度曲線ならびに各段階の反応における活性化エネルギーは制限量の空気または酸素を通じる TG によって得られたこれらの結果によく似ている。炭化物は残存反応物に固体生成物が合体したものであり、加熱温度の上昇とともに反応物は次第に減少するが固体生成物は少しずつ増加し、その固体生成物は残存反応物よりもきわめて酸化されやすい物質であろうと考えられ、木材の熱分解、炭化および燃焼（酸化）にとって興味ある未知物質であると考えられる。

木材粉末試料およびその単離主要成分ならびにろ紙などの少量試料を用いて 900°C までの炭化を行い、各炭化物の赤外線吸収スペクトル（木材ブロック試料の 400°C までの炭化物も含む）と元素組成、収量から各主要成分の分解反応と構造変化、木炭への構造転換などについて検討し、熱分解と炭化の過程における化学的变化に関する新しい知見がいくつか加えられた。

木材の熱分解開始温度（約 200°C）から 260°C まではヘミセルロースの大部分とセルロースおよびリグニンの一部が分解し、約 15% 減量する。ヘミセルロースのアセチル基とウロン酸部分のカルボキシル基の分解による多量の酢酸と炭酸ガスの発生<sup>7)-9)26)30)-33)</sup>、糖残基の炭素に結合する OH と H および  $\beta$  (1, 4) 結合の切断による腹水反応（水の生成と解重合）、糖残基の 2, 3 位の炭素におけるケト・エノル型互変異性構造の中間体が予想されるカルボニル基と炭素二重結合の新たな生成などがみられ、ヘミセルロースの基本構造が消失することが推定された。また、この温度範囲では、セルロースの一部、おそらく無定形部分における  $\beta$  (1, 4) 結合の切断による重合度の低下、 $\gamma$ -セルロースおよびリグニンの一部のメトオキシ基などの分解も進むと推定される。

260~310°C 間では、セルロースの分解を主とし、ヘミセルロースの分解残渣を含んだ固体生成物の芳香族化<sup>36)</sup>も進行し、約 35% 減量する。セルロースはヘミセルロースと同様に脱水反応によって多量の水の生成と解重合およびケト・エノル型互変異性構造の中間体あるいはその酸化分解物の生成などの変化を経て、310°C 前後になるとセルロースの基本構造は消失し、芳香族化が始まると考えられる。この温度範囲でヘミセルロース残存物の分解と芳香族化も進み、リグニンのメトオキシ基の量はさらに減少する。炭水化物の基本構造の消失につづく芳香族化により熱に対して安定になるから、ヘミセルロースは 260°C 以上、セルロースは 310°C 以上において重量減少速度が次第にゆるやかとなる。

310~400°C 間では、主としてリグニンの熱分解による脱メトオキシ基、脱メタンなどの反応が進み、結局フェニルプロパン構造が消失し、すでに芳香族化した炭水化物の炭化残存物とともに縮合多環芳香族化が始まる。この温度範囲では、310°C までの炭水化物の炭化残存物の 2 次分解による脱水、脱カルボニル基、脱カルボキシル基、脱メタンなどの反応も行われ、芳香族化と縮合多環芳香族化が進行する。

400~500°C 間では、温度の上昇とともにカルボニル基、カルボキシル基、水酸基、メタンなどの脱離と縮合多環芳香族化がさらに進行し、同時に水素の発生量が次第に多くなる。

500°C 以上になると、気体生成物としては水素の発生が主体となり、縮合多環芳香族化による炭素 6 員環網状平面構造が急速に発達すると考えられる。また、木材ブロック試料の熱分解による収縮率の増加は各主要成分の基本構造の消失、芳香族化、縮合多環芳香族化と炭素 6 員環網状平面構造の成長などに関係があると思われる<sup>189)223)</sup>。

なお、この熱分解実験において 200~310°C 間をゆっくり加熱したことは、この温度範囲で炭水化物が分解し、つづいて芳香族化を開始するという最も重要な領域であることによる。とくに木材ブロックの場合

合は、この温度領域において急速な加熱を行えば分解は順調に行われず、したがって芳香族化も均一に進行せず、得られる炭化物の物理性にも大きな影響を及ぼすことは必至である。その結果その後の縮合多環芳香族化するなわち炭素 6 員環網状平面の成長も順調に進行しないであろう。

### III 木材ブロックおよび黒炭がま内中央部炭材の炭化過程とその熱的挙動

#### 1. 序

本章では、木材の炭化過程における熱分解または炭化の反応を試料の内外温度経過から得られた示差温度曲線を中心にその他のデータとともに検討した。

一般に化学反応において温度の変化を測定することは、反応系の変化を知る上で簡易な、しかもきわめて有用な方法である。とくに基準となる加熱温度と比較してその差の変化を求めることは、測定された温度変化だけよりも反応系の状態変化をより明確に知ることによって役立つであろう。

ここでは加熱温度すなわち木材ブロック試料または炭がま内中央部の炭材試料の測温位置における周囲を取りまく雰囲気温度(試料の外側)と試料内部の中心点(中心軸の中央)の温度との差、つまり試料の同じ高さにおける内外温度の差の変化を加熱温度(雰囲気温度)または加熱時間に対して求め、得られた示差温度曲線を検討することによって多くの情報を得ようとした。

従来一般に行われているような少量試料と基準物質(普通  $\alpha$ -アルミナを使用)を用いて、この物質間の温度差を基準物質の温度または加熱時間に対して記録する示差熱分析(DTA)曲線とその解析結果は、ここで述べる試料の内外温度差の変化を示した示差温度曲線の検討にあたり多くの参考になる知識を与えてくれた。木材と木材主要成分の DTA に関する研究は、1960 年以来急速に発展して数多く発表されている。

木材ブロック試料あるいは木材成分の大量試料の内外温度を測定して熱分解との関係を検討した研究は、J. C. CHORLEY ら(1892)、P. KLASON ら(1909, 1910)、E. HEUSER ら(1919)、J. C. JAEGER ら(1941)、栗山(1953, 1957)、工藤勝四郎ら(1957, 1960)が報告しているが、いずれも示差温度曲線については全く検討されていなかった<sup>1)2)5)9)16)22)</sup>。また、実際の炭がま製炭における炭化温度の測定は、三浦伊八郎ら(1921)により初めて行われ炭がま製炭の科学的研究が始まったが、それ以来日本の製炭研究では炭がま内の中央部と煙突口の温度測定は欠くことのできない重要項目となった<sup>3)4)250)~255)</sup>。この炭化温度曲線は、炭化の経過とその状況を知り製炭操作との関係を調べるにはきわめて簡易な方法であるが、これを一歩進めて炭材の内外温度を測定し、その示差温度曲線を求めればそれと炭化反応との関係を最近の DTA 曲線に関する多くの詳細な研究結果と併せて検討することによってより明確に知ることができると考えられる。

#### 2. 木材ブロックの炭化過程とその熱的挙動

数種の皮付ブロックを試料として 700°C まで炭化し、主としてその炭化過程における試料の内外温度経過から得られた示差温度曲線を検討しその熱的挙動について考察した。

##### (1) 実験方法

##### (1-1) 試料

直径 7~8 cm のスギ、コナラ、シラカシ、フサザクラ、サクラ、ミズキの各皮付丸太材(千葉県産)

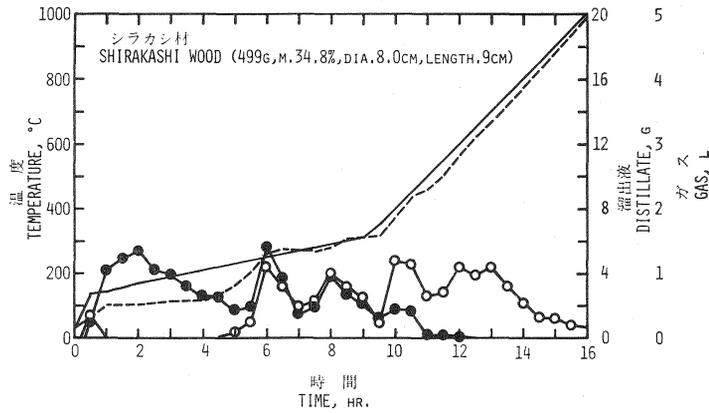
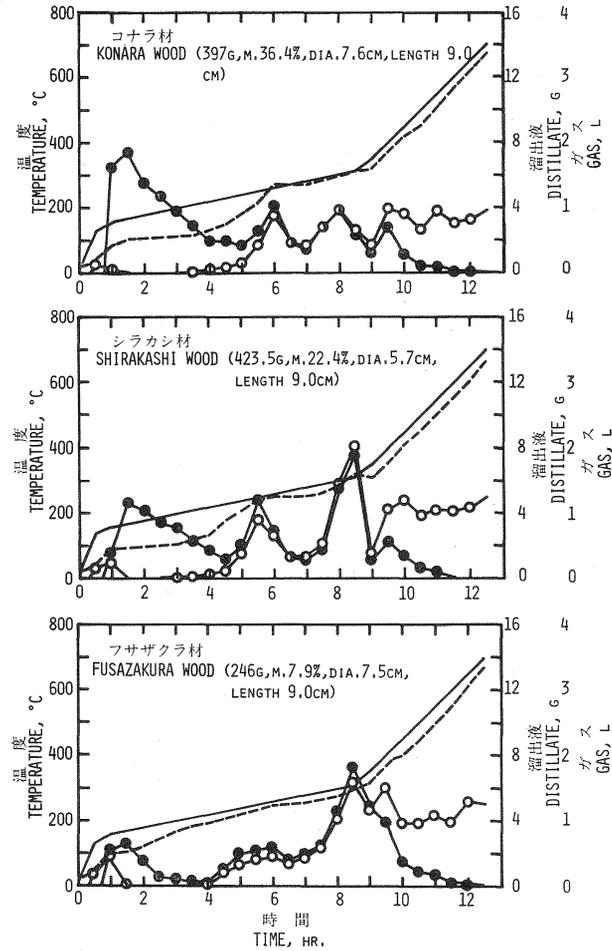
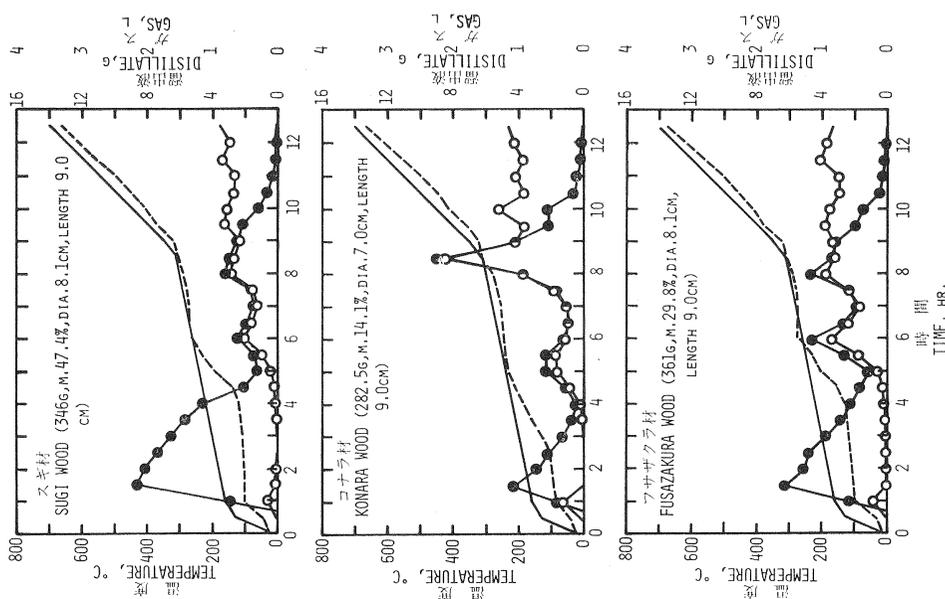
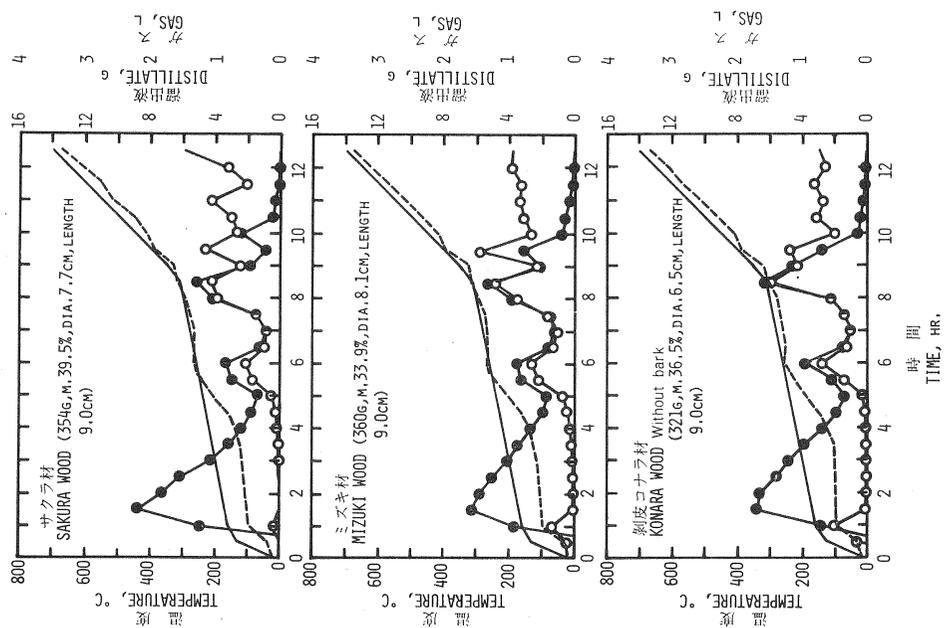


Fig. 30 皮付木材ブロックの炭化経過

The processes of carbonization of wood block with bark to 700°C or 1,000°C.

- = 試料の外側温度  
Outer carbonization temperature of sample.
  - - - = 試料の中心温度  
Center carbonization temperature of sample.
  - = 試料 100 g から 30 分毎に生成した溜出液の量。  
Amount of distillate produced in every 30 min, from 100 g of sample,
  - = 試料 100 g から 30 分毎に生成したガスの量。  
Amount of gas evolved in every 30 min, from 100 g of sample,
  - M = 試料の水分含有量 (湿量基準)  
Moisture of wood sample (wet basis).
- スギ SUGI : *Cryptomeria japonica*,  
 コナラ KONARA : *Quercus serrata*,  
 シラカシ SHIRAKASHI : *Quercus myrsinefolia*,  
 サクラ SAKURA : *Prunus* sp.,  
 ミズキ MIZUKI : *Cornus controversa*,  
 フサザクラ FUSAZAKURA : *Euptelea polyandra*.





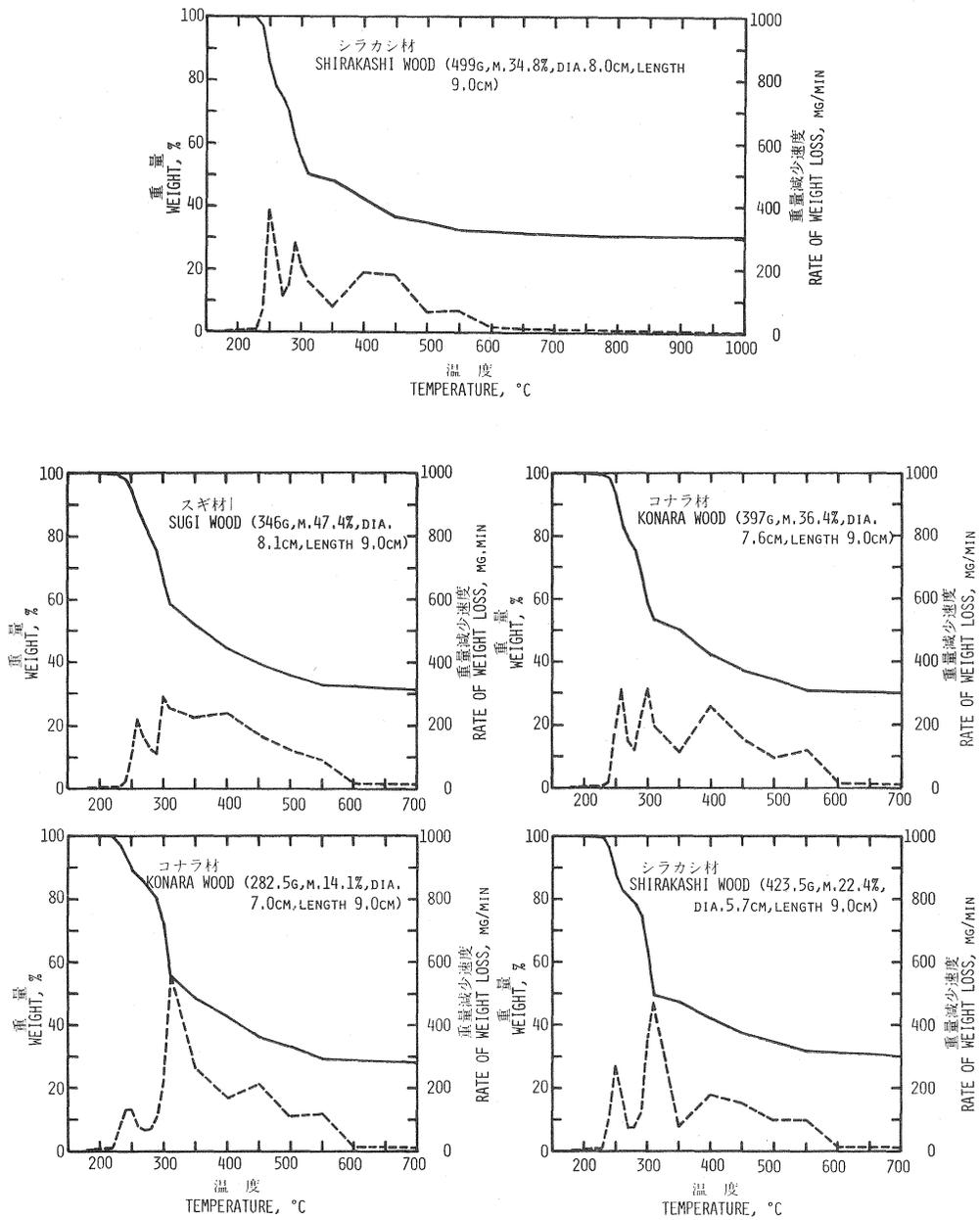
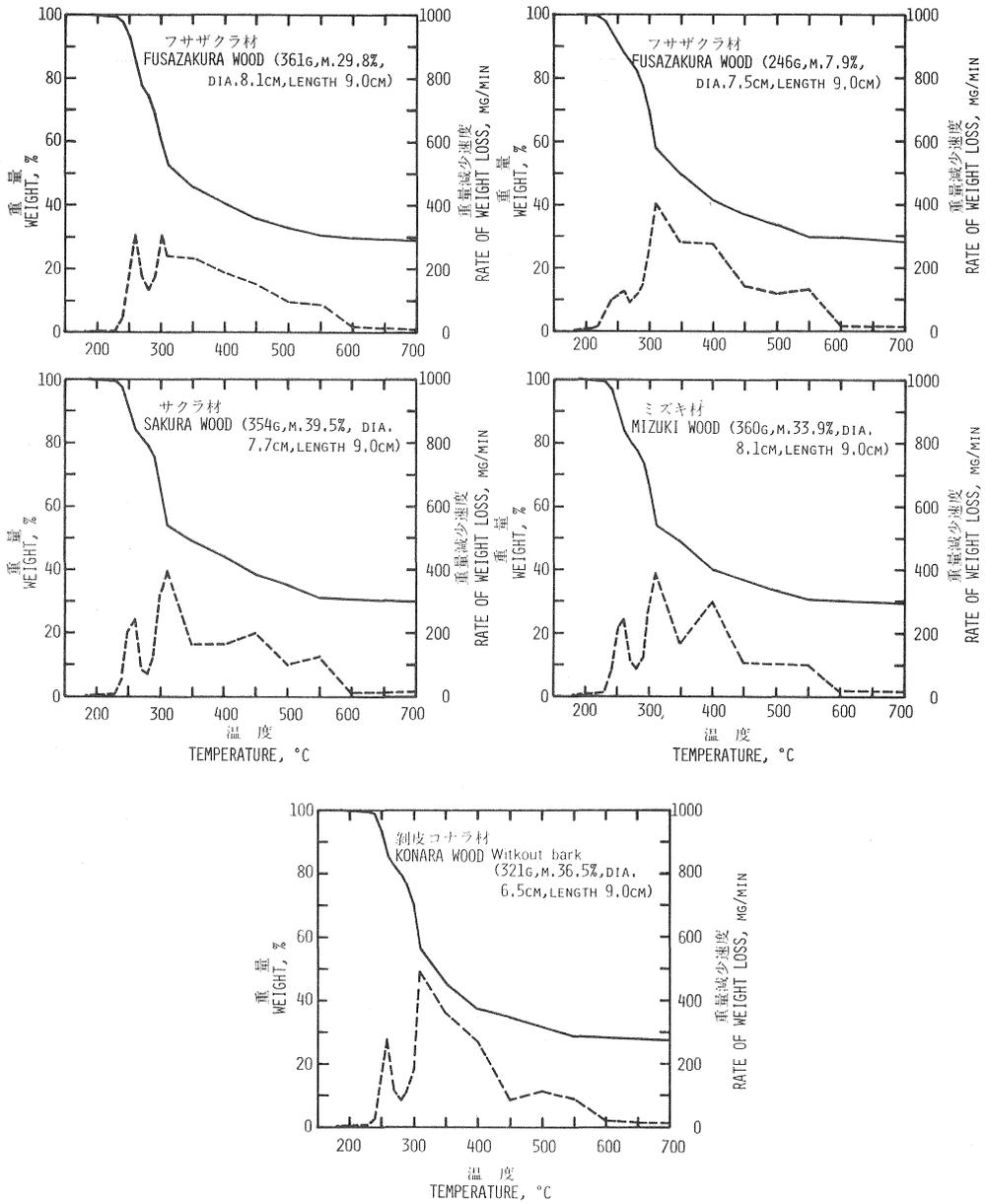


Fig. 31 皮付木材ブロックの炭化における重量残存率曲線および重量減少速度曲線

Curves on residual weight percent and rate of weight loss of wood block with bark during carbonization to 700°C or 1,000°C.



— = 絶乾試料の重量残存率曲線  
 Residual weight percent curve of oven-dry sample.  
 - - - = 絶乾試料 100 g としての重量減少速度曲線  
 Rate curve of weight loss (calculated from 100 g  
 of initial oven-dry sample),  
 M = 試料の水分含有量 (湿量基準)  
 Moisture of wood sample (wet basis).

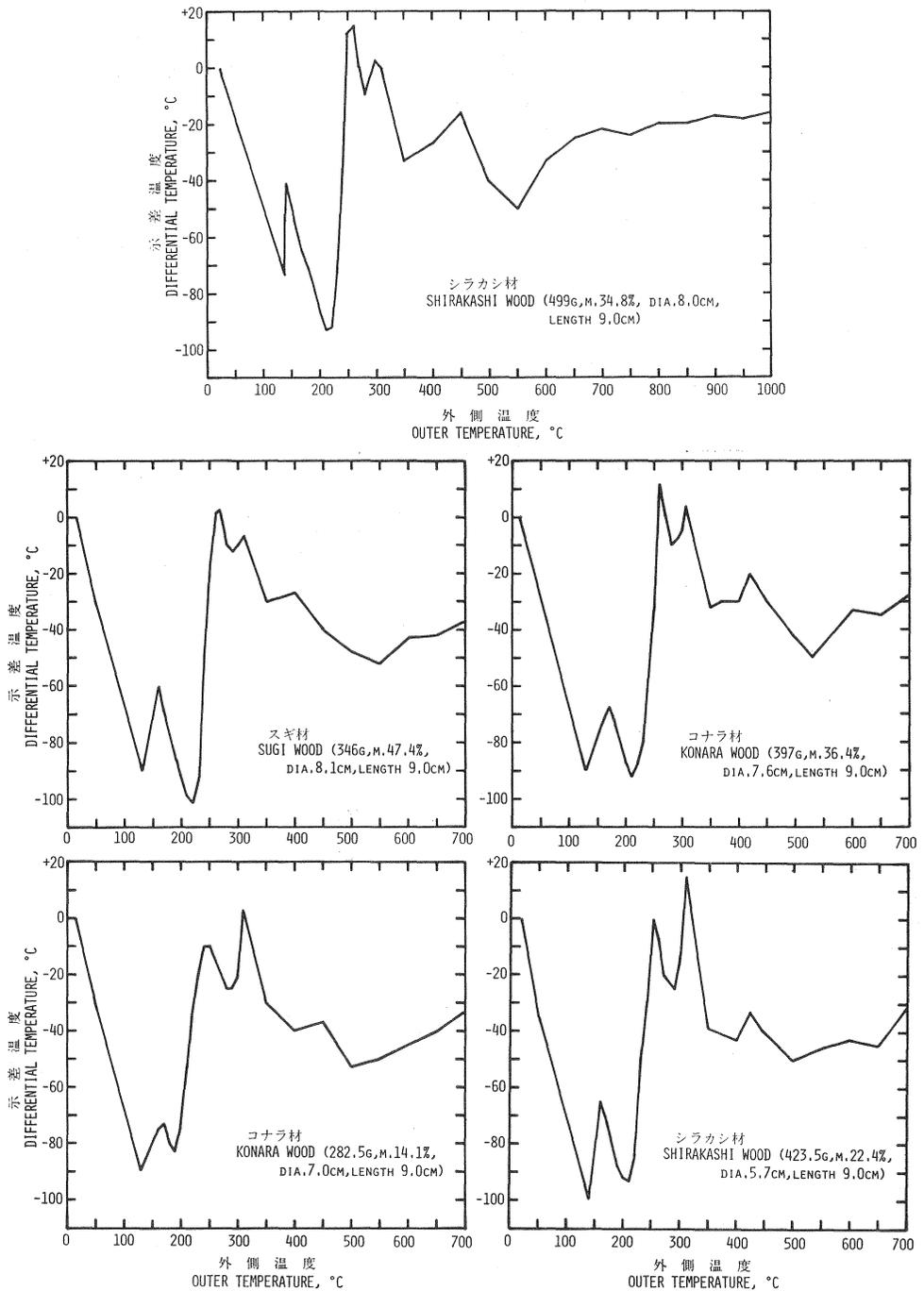
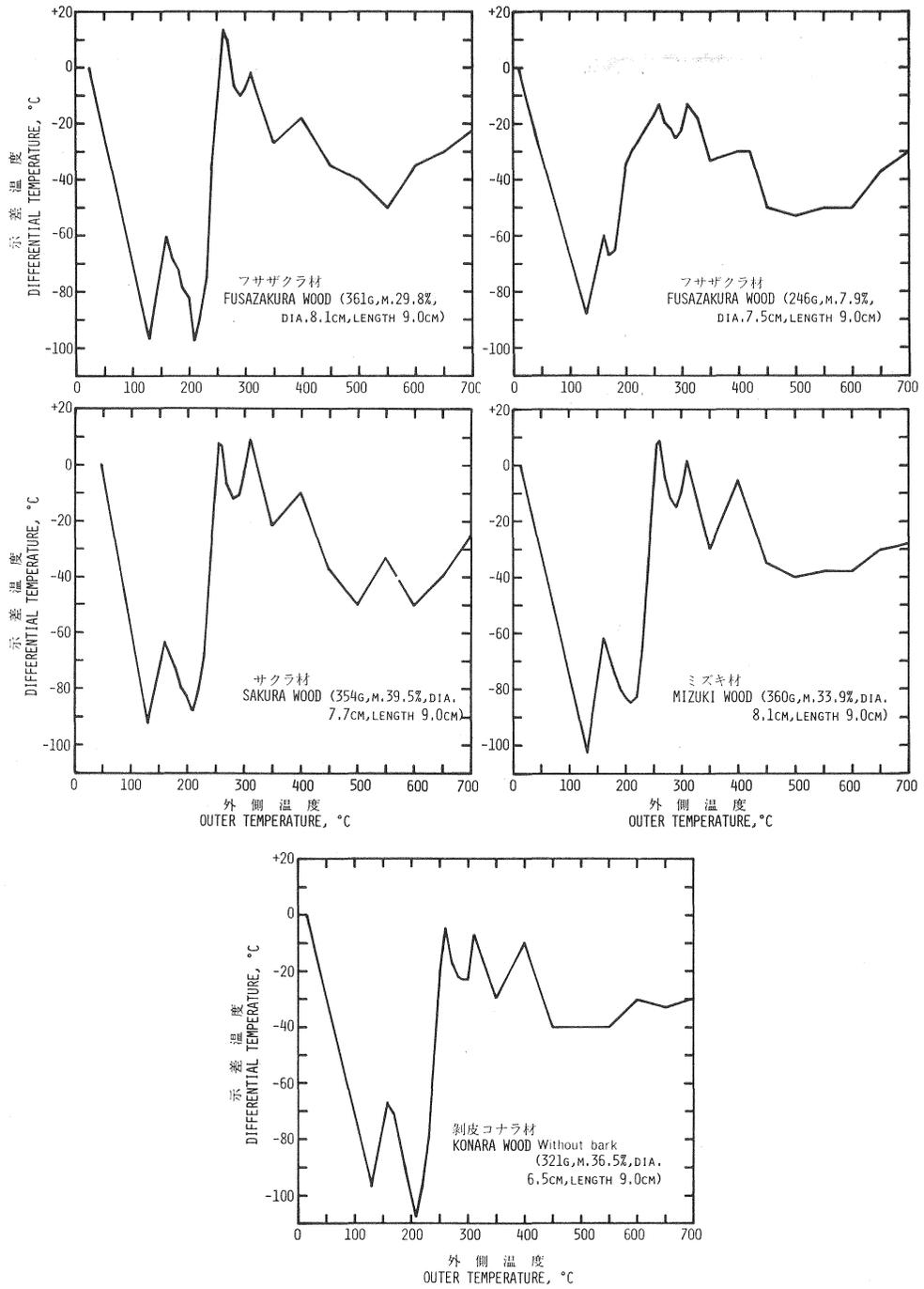


Fig. 32 皮付木材ブロックの炭化における外側と中心の  
2点間の示差温度曲線

Curve of differential temperatures between the two points of outer and center part of wood block with bark during carbonization to 700°C or 1,000°C.



M: 試料の水分含有量 (湿量基準)  
Moisture of wood sample (wet basis).

を長さ 9 cm に玉切って試料とした。各丸太材の伐採時における平均水分含有量（湿量基準）は、スギ 60%，コナラ 41%，シラカシ 38%，フサザクラ 41%，サクラ 38%，ミズキ 37% であり、平均容積重は、スギ 0.78，コナラ 1.05，シラカシ 1.07，フサザクラ 0.91，サクラ 0.89，ミズキ 0.77 であった。絶乾時における平均容積重は、スギ 0.40，コナラ 0.75，シラカシ 0.90，フサザクラ 0.70，サクラ 0.68，ミズキ 0.62 であった。

各試料は室内で気乾し、その多くは 35% 前後の水分含有量になってから炭化実験を行い、そのときの試料の重量は  $450 \pm 100$  g であった。各試料を炭化装置のレトルトに入れる直前に試料上部の中心軸に径 9 mm，長さ 45 mm の穴をあけた。この穴の先端の位置は試料の中心となる。

### (1-2) 炭化法

炭化装置は底部と側壁周囲を電気加熱する厚さ 0.5 cm，内径 13.5 cm，深さ 15 cm，容量約 2 l のステンレス鋼製レトルトと排煙ガスのガラス製冷却器からなる。レトルトふた中央に排煙ガスの出口があり、ふたの中心部およびそれとレトルト周囲との中間にクロメル・アルメル熱電対を差し込む外径 9 mm の保護管が固定されている。この熱電対は冷接点とパイロメータに接続する。

試料の中心軸の穴にレトルトふた中心の熱電対保護管を差し込み、そのままレトルトにセットする。温度測定位置は試料の中心と同じ高さの樹皮外側となる。

加熱法は前章に述べた木材ブロックの場合とほぼ同様で、最初の 1 時間で  $160^{\circ}\text{C}$  に、その後  $310^{\circ}\text{C}$  まで 1 時間当たり  $20^{\circ}\text{C}$  の速度で昇温し、次いで  $700^{\circ}\text{C}$  まで 1 時間当たり  $100^{\circ}\text{C}$  の速度で昇温した。この所要時間は 12 時間 30 分である。留出液とガスの生成量は 30 分経過ごとに測定した。

## (2) 結果と考察

### (2-1) 皮付木材ブロックの炭化経過と炭化物の重量残存率曲線および減量速度曲線

シラカシ皮付木材ブロック試料の  $1,000^{\circ}\text{C}$  までの炭化経過ならびにスギ，コナラ，シラカシ，フサザクラ，サクラ，ミズキの各皮付木材ブロックおよびコナラ剥皮木材ブロックの各試料の  $700^{\circ}\text{C}$  までの炭化経過を Fig. 30 に示した。これらの図に試料の内外温度の経過も示されている。

熱分解開始温度を  $180^{\circ}\text{C}$  とし、試料の初期重量、30 分経過ごとの留出液、ガスの生成量、木炭の収量などに基づいて算出して得られた炭化物の重量残存率曲線および減量速度曲線を Fig. 31 に示した。この算出にあたり各試料の初期重量を 100 g とした。また、気体生成物中のガスの平均重量は、 $550^{\circ}\text{C}$  以上では  $0.2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  として計算し、 $180 \sim 550^{\circ}\text{C}$  間では  $1.9 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  前後となった。

皮付木材ブロックの各試料の留出液とガスの生成量の  $400^{\circ}\text{C}$  までの経過は、前章 Fig. 1 に示した剥皮気乾材ブロック試料の熱分解経過と比べて水分の少ない試料の場合は同じパターンであり、水分の多い試料の場合は  $310^{\circ}\text{C}$  以下のパターンにおいて水分の影響が認められた。

加熱温度に対する炭化物の重量残存率曲線と減量速度曲線の  $500^{\circ}\text{C}$  までのパターンは前章 Fig. 2 と Fig. 3 に示した炭化物の両曲線のパターンと類似しているが、この中で水分の多い試料では初期の部分すなわち減量速度曲線の第 1 ピークが少し高温に、第 2 ピークが少し低温にずれる傾向がある。減量速度曲線にはどの試料も  $700^{\circ}\text{C}$  までに 4 個のピークがあり、 $700 \sim 1,000^{\circ}\text{C}$  間では減量速度はきわめて小さくなってピークはなく、次第に下降し  $1,000^{\circ}\text{C}$  ではごくわずかとなる。

### (2-2) 皮付木材ブロックの炭化過程における示差温度曲線

各試料の炭化過程における内外温度の差による示差温度曲線を Fig. 32 に示した。これらの示差温度

曲線によれば、700°C または 1,000°C までに吸熱ピークが 5 個、発熱ピークが 4 個、したがって加熱開始後 5 個の谷と山が認められた。

210~240°C (試料中心温度 180°C) より低温領域に 2 個の吸熱ピークと 1 個の発熱ピークがあり、加熱開始から約 160°C の発熱ピークまでの間は木材の熱軟化が行われたと考えられ<sup>18)185)192)</sup>、つづいて 210~240°C までの吸熱ピークを中心とする谷は水分の蒸発すなわち乾燥が行われたと推定される。熱軟化状態の間に少量のガスの発生があるが、つづいて行われる乾燥が終了した温度すなわち 200°C 前後からガスの発生が再び始まる。このガスは木材の熱分解によるもので、この 200°C 前後が熱分解の開始温度と考えられる。熱分解開始後の 200~260°C、260~310°C、310~450°C の吸発熱反応領域はそれぞれヘミセルロース、セルロース、リグニンの基本構造が分解する主たる温度範囲であり、この間酢酸、メタノールなどの揮発性分解物を含む木酢液の多量の生成、炭酸ガス、一酸化炭素、メタンなどのガスの発生、タールの生成などがあり、炭素 80% を含む芳香族構造をもった炭化物となる。450°C からの吸熱反応領域ではガス(メタン、水素)のみの発生が行われ炭化物は芳香構造から縮合多環芳香族構造へと変化し、550°C からの発熱反応領域では水素の発生が主となって炭化物の構造は縮合多環芳香族すなわち炭素 6 員環網状平面構造の成長が進み、700°C を越えると炭素 90% 以上の木炭が完成されると考えられる。

### 3. 黒炭がま内中央部炭材の炭化過程とその熱的挙動

角形ブロックがま内中央部の立て木炭材の上部、中部、下部 3 個所の炭化過程における内外温度経過から得られた示差温度曲線と、別にこの炭がまの天井内後部に置いた木材試料の炭化時期別に取り出した炭化物の分析結果とをそれぞれ検討して黒炭がまの炭化過程とその熱的挙動について考察した。

#### (1) 実験方法

##### (1-1) 試料

黒炭がまの炭材試料にアラカシ丸太材を、黒炭がまの炭化時期別炭化物を得るための試料にスギとコナラの皮付木材をそれぞれ用いた。すべて東京都産である。

アラカシ丸太材は立て木炭材として径 10 cm、長さ 100 cm、12.1 kg のもの 1 本を、スギとコナラの皮付木材は径 10 cm、厚さ 2 cm の半円形円盤 5 個ずつをそれぞれ試料とした。円盤 1 個の重量はスギ約 100 g、コナラ約 170 g である。

各試料および炭がま内の他の炭材の水分含有量は約 35% である。他の炭材はアラカシ、ミズキ、ホホノキなどの広葉樹材であった。

##### (1-2) 黒炭がまとその炭化法

黒炭がまには林試式角形ブロックがまを用いた。かまの大きさは、内のり幅 1.5 m、長さ 3 m、高さ(壁) 1.2 m、天井最高部高さ 1.5 m、詰込炭材量は前部の燃材(全量の約 10%) とともに 2.5~2.7 トンである。炭化時間は 100 時間、最高温度は中央部立て木上部で 700°C である。

炭化操作は通常黒炭炭化法によった。アラカシ立て木炭材試料は炭がまの中央部に置いた。別の炭化で用いたスギとコナラの半円形円盤試料は、スギとコナラで一つの円盤になるように径と径とを合わせて全部で 5 段に重ね炭がま後部の立て木上端に置いた。この位置の天井に径 18 cm の着火用排煙孔があり円盤試料の出し入れをした。円盤試料の上端の上には樹皮片を乗せた。

温度測定のために、アラカシ炭材試料の炭化では、炭がま内前部、中部および後部の各立て木炭材の中央部(炭がま底部から 60 cm 上)の位置と煙突口にクロメル・アルメル熱電対保護管の先端を置いた。

炭かま内中央部のアラカシ炭材試料の内外温度は、試料の上部、中部および下部の 3 箇所の樹皮外側と深さ 5 cm, 径 9 mm の穴の中にそれぞれクロメル・アルメル熱電対の裸線の先端を差し込み測定した。炭化物試料を得るための炭化では、炭かま天井内後部の円盤試料と煙突口の各位置にクロメル・アルメル熱電対保護管を置いた。各熱電対は補償導線を通じて北辰電気製 6 点式自記温度記録計に接続させた。

(2) 結果と考察

Fig. 33, 34 に示した角形ブロックがま内の各部および煙突口の炭化温度経過は、既往の黒炭かまによる製炭試験のそれら<sup>3) (4) 252) ~ 255)</sup>と同様のパターンを示している。Fig. 35~37 に示した炭かま内中央部に置かれたアラカシ炭材試料の上部、中部および下部それぞれの内外温度経過から得られた炭化温度（外側温度）に対する示差温度曲線（Fig. 38~40）はそれぞれ特長のあるパターンを示している。

これらの示差温度曲線によれば、この炭かま中央部の立て木炭材の各部の炭化過程に 4 個または 5 個の吸発熱ピークがあることが認められた。立て木炭材上部における示差温度曲線の 5 個の吸発熱ピークをもつパターンは、前節の皮付木材ブロック試料の示差温度曲線のパターンに類似しており、加熱開始から炭化終了（約 700°C）までの吸発熱は、熱軟化、乾燥、ヘミセルロースとセルロースの主分解と芳香族構造への変化、リグニンの分解、その後の縮合多環芳香族化（炭素結晶構造）とその成長などの各反応を示すものと考えられる。立て木炭材の中部および下部における示差温度曲線のパターンも同様に解釈すること

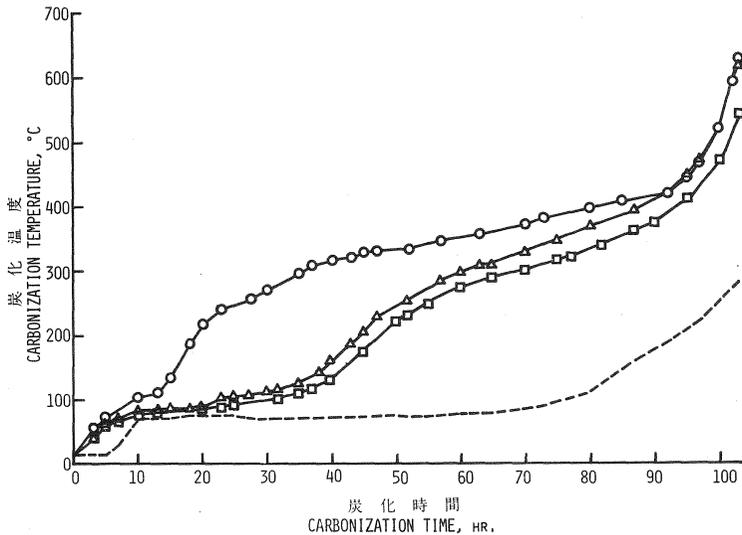


Fig. 33 角形ブロックがまにおけるかま底上 60 cm の線上と煙突口の炭化温度経過、かま壁高さ：120 cm

The processes of carbonization temperatures on a line of height of 60 cm above kiln floor and at outlet of smoke stack in the rectangular block kiln. Height of kiln wall : 120 cm.

炭がまにおける炭化温度 Carbonization temperature in the kiln.  
 ○=前部 At the front part, △=中央部 At the central part,  
 □=後部 At the rear part, ---=煙突口 At the outlet of the smoke stack.

立て木=アラカシ, ミズキ, ホホノキ材

Main wood=ARAKASHI, MIZUKI, and HOONOKI logs  
 (moisture about 35%, dia. 8~10 cm, length 100 cm)

アラカシ ARAKASHI: *Quercus glauca*, ミズキ MIZUKI: *Cornus controversa*, ホホノキ HOONOKI: *Magnolia obovata*.

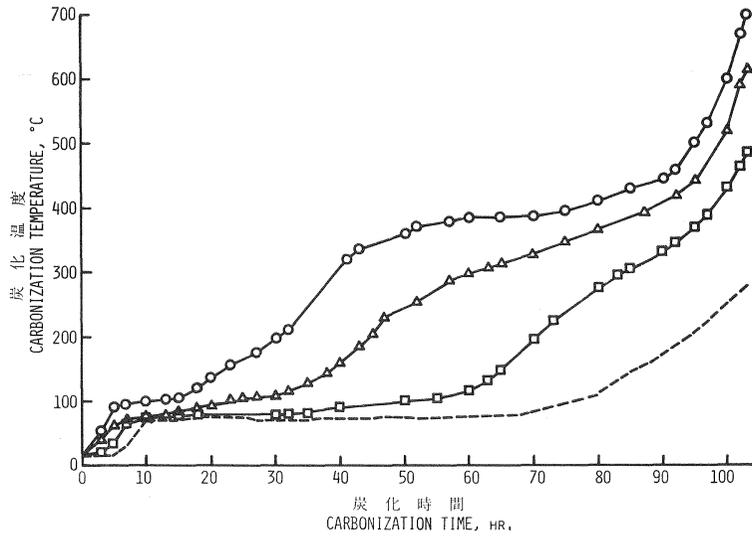


Fig. 34 角形ブロックがまにおける中央部と煙突口の炭化温度経過  
The processes of carbonization temperatures in central part and at outlet of smoke stack in the rectangular block kiln.

炭がまにおける炭化温度 Carbonization temperature in the kiln.

○=中央部の上部 At the upper part in the central part,

△=中央部の中部 At the middle part in the central part,

□=中央部の下部 At the lower part in the central part,

---=煙 突 口 At the outlet of the smoke stack.

中央部の立て木試料, アラクシ材

The main wood standed in the central part=ARAKASHI log  
(moisture 35%, dia. 10 cm, length 100 cm).

アラカシ ARAKASHI : *Quercus glauca*.

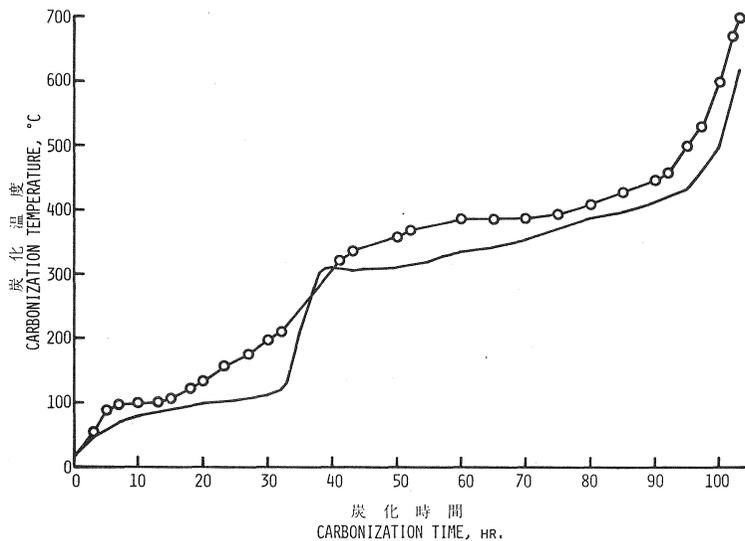


Fig. 35 角形ブロックがま内中央部立て木試料上部の内外炭化温度経過  
The processes of outer and center carbonization temperatures in upper part of the main wood standed in central part of the rectangular block kiln.

立て木試料の炭化温度 Carbonization temperature of the main wood.

○=外側温度 Outer temperature, —=中心温度 Center temperature.

立て木試料 The main wood=アラカシ材 ARAKASHI log

(moisture 35%, dia. 10 cm, length 100 cm)

アラカシ ARAKASHI : *Quercus glauca*.

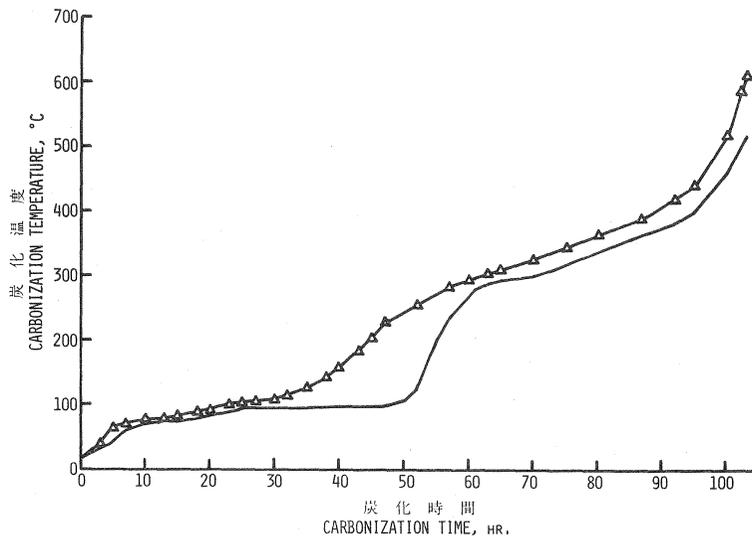


Fig. 36 角形ブロックがま内中央部立て木試料中部の内外炭化温度経過  
The processes of outer and center carbonization temperatures in middle part of the main wood stood in central part of the rectangular block kiln.

立て木試料の炭化温度 Carbonization temperature of the main wood.  
 △=外側温度 Outer temperature, —=中心温度 Center temperature.  
 立て木試料 The main wood=アラカシ材 ARAKASHI log  
 (moisture 35%, dia. 10 cm, length 100 cm)  
 アラカシ ARAKASHI : *Quercus glauca*.

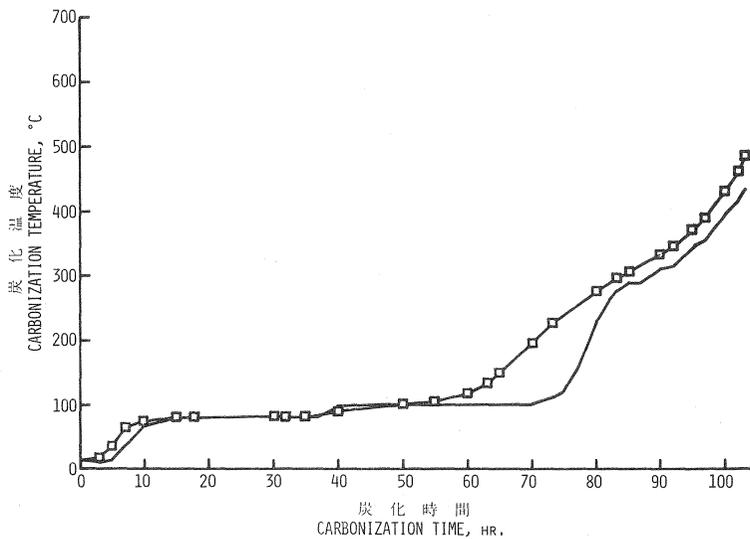


Fig. 37 角形ブロックがま内中央部立て木試料下部の内外炭化温度経過  
The processes of outer and center carbonization temperatures in lower part of the main wood stood in central part of the rectangular block kiln.

立て木試料の炭化温度 Carbonization temperature of the main wood.  
 □=外側温度 Outer temperature, —=中心温度 Center temperature.  
 立て木試料 The main wood=アラカシ材 ARAKASHI log  
 (moisture 35%, dia. 10 cm, length 100 cm)  
 アラカシ ARAKASHI : *Quercus glauca*.

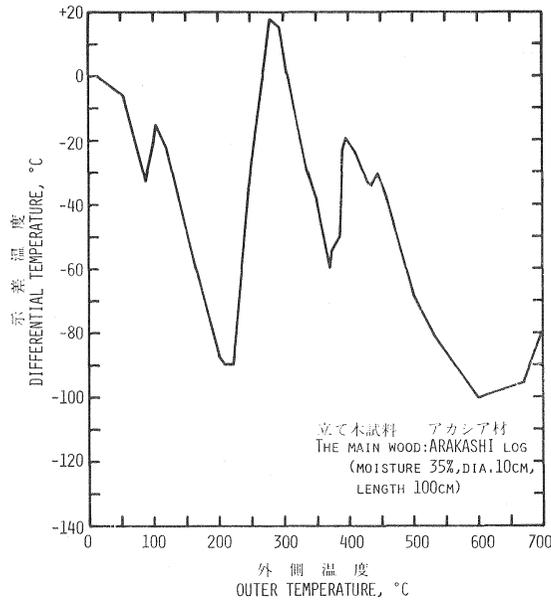


Fig. 38 角形ブロックがま内中央部  
立て木試料上部の内外温度2  
点間の示差温度曲線  
Curve of differential temperatures  
between two points of outer and  
center part in upper part of the  
main wood stood in central part  
of the rectangular block kiln.  
アラカシ ARAKASHI : *Quercus glauca*.

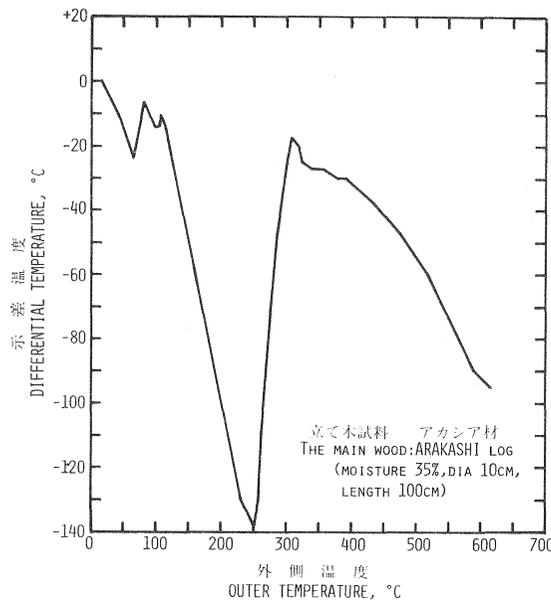


Fig. 39 角形ブロックがま内中央部立て木試料  
中部の内外温度2点間の示差温度曲線  
Curve of differential temperatures between  
two points of outer and center part in  
middle part of the main wood stood in central  
part of the rectangular block kiln.  
アラカシ ARAKASHI : *Quercus glauca*.

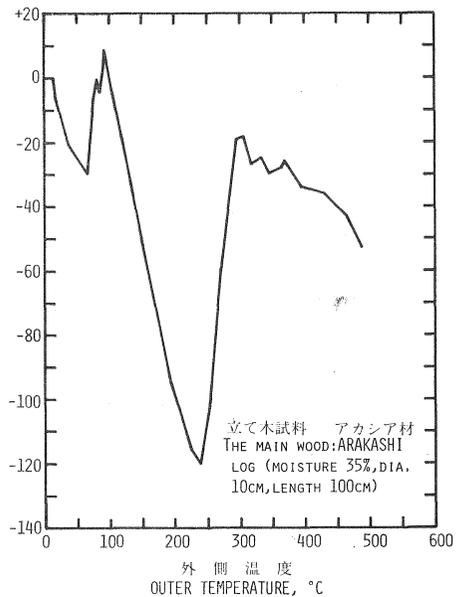


Fig. 40 角形ブロックがま内中央部立て  
木試料下部の内外温度2点間の示  
差温度曲線  
Curve of differential temperatures  
between two points of outer and  
center part in lower part of the  
main wood stood in central part  
of the rectangular block kiln.  
アラカシ ARAKASHI : *Quercus glauca*.

Table 14. 角形ブロックがま内中央部炭材アラカシ材から  
得られた木炭の元素分析と工業分析

Elemental and proximate analyses of ARAKASHI (*Quercus glauca*) wood charcoal obtained after cooling at the central part of the rectangular block kiln

部 位 Location	Max. temp. (°C)	元 素 組 成 Composition				工 業 分 析 Proximate analysis			
		C (%)	H (%)	O (%)	灰 分 Ash (%)	水 分 Mois- ture (%)	灰 分 Ash (%)	揮 発 分 Volatile matter (%)	固 定 炭 素 Fixed carbon (%)
上 部 Upper	700	89.51	3.09	5.09	2.31	4.7	3.3	12.3	79.7
中 部 Middle	615	89.37	2.17	5.40	3.06	3.8	2.1	16.0	78.1
下 部 Lower	485	83.51	3.46	11.54	1.49	4.4	1.5	23.5	70.6

Table 15. 角形ブロックがま内上部で得られた炭化時期別炭化物と木炭の元素分析と工業分析  
Elemental and proximate analyses of carbonaceous residues and  
charcoals obtained during and after cooling at upper rear part of  
the rectangular block kiln

スギ材 SUGI wood (*Cryptomeria japonica*)

試料取り 出し時期 Period took out sample	最 高 度 Max. temp. (°C)	収 量 Yield (%)	元 素 組 成 Composition				工 業 分 析 Proximate analysis			
			C (%)	H (%)	O (%)	灰 分 Ash (%)	水 分 Mois- ture (%)	灰 分 Ash (%)	揮 発 分 Volatile matter (%)	固 定 炭 素 Fixed carbon (%)
炭化初期 Initial	205	97.8	52.59	6.08	41.08	0.25	8.3	0.3	83.1	8.3
炭化中 Coaling (1)	300	40.8	74.96	3.71	20.64	0.69	5.7	0.7	44.7	48.9
"/ Coaling (2)	335	36.5	78.57	3.68	16.72	1.03	5.4	1.0	39.4	54.2
"/ Coaling (3)	400	32.8	83.01	2.91	13.14	0.94	6.8	0.9	25.3	67.0
炭化終期 Final	600	30.7	91.29	2.32	5.15	1.24	6.9	1.2	15.7	76.2

コナラ材 KONARA wood (*Quercus serrata*)

試料取り 出し時期 Period took out sample	最 高 度 Max. temp. (°C)	収 量 Yield (%)	元 素 分 析 Composition				工 業 分 析 Proximate analysis			
			C (%)	H (%)	O (%)	灰 分 Ash (%)	水 分 Mois- ture (%)	灰 分 Ash (%)	揮 発 分 Volatile matter (%)	固 定 炭 素 Fixed carbon (%)
炭化初期 Initial	205	97.8	49.63	6.26	43.63	0.48	8.1	0.5	85.4	6.0
炭化中 Coaling (1)	300	37.9	74.58	4.33	19.74	1.35	5.5	1.4	39.9	53.2
"/ Coaling (2)	335	34.8	80.60	3.71	14.29	1.40	5.4	1.4	32.0	61.2
"/ Coaling (3)	400	31.4	84.01	3.17	11.53	1.29	5.6	1.3	23.9	69.2
炭化終期 Final	600	29.2	91.76	2.09	4.42	1.73	6.0	1.7	15.6	76.7

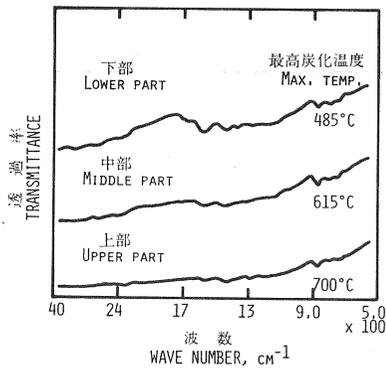


Fig. 41 角形ブロックがま内中央部立て木試料から得られたアラカシ木炭各部の赤外線吸収スペクトル

Infrared spectra of ARAKASHI charcoal obtained from the main wood standed in central part of the rectangular block kiln.  
アラカシ ARAKASHI: *Quercus glauca*.

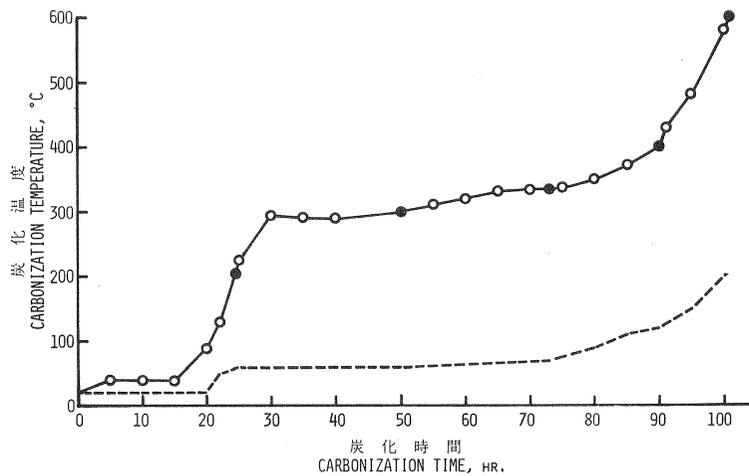


Fig. 42 角形ブロックがま内上部の後部における炭化温度と煙突口温度の経過とこの上部の後部に置いた円板試料の炭化物を得た時期

The processes of carbonization temperatures at upper rear part and at outlet of smoke stack in the rectangular block kiln, and the periods took out the carbonaceous residues from this part during carbonization.

- =炭がま内上部の後部における炭化温度  
Carbonization temperature at upper rear part in the kiln,
- =炭化物試料を得た時期  
Period took out carbonaceous residue,
- =煙突口温度  
Carbonization temperature at outlet of smoke stack.

試料=スギ材とコナラ材の円板

Sample=SUGI and KONARA wood discs (dia. 10 cm, thickness 2 cm)

スギ SUGI: *Cryptomeria japonica*, コナラ KONARA: *Quercus serrata*.

ができるが、とくに下部は炭化終了温度が低いために炭素結晶構造の発達が不十分であろうと推定される。

スギ材とコナラ材の炭化時期別炭化物の元素分析、工業分析 (Table 15)、赤外線吸収スペクトル (Fig. 43, 44) などの結果からみると、炭化初期ではまだ乾燥中で熱分解が始まっておらず、炭化時(1)、(2)では炭水化物の熱分解が終わって芳香族が始まっており、炭化時(3)ではリグニンの分解が終わって縮合多環芳香族化が始まり、炭化終了時ではその発達がかなり進んでいるものと考えられる。アラカシ木炭

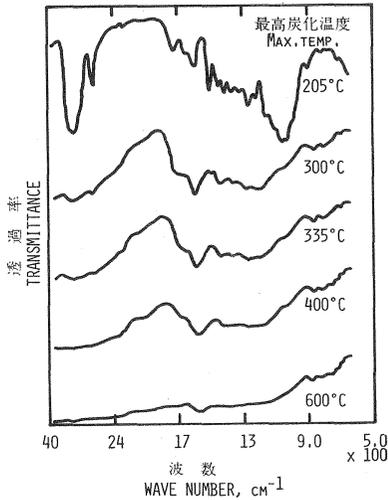


Fig. 43 角形ブロックがまの炭化中各時期に得られたスギ材円板の炭化物試料の赤外線吸収スペクトル

Infrared spectra of the carbonaceous residues obtained from SUGI wood discs during carbonization in the rectangular block kiln.

スギ SUGI : *Cryptomeria japonica*.

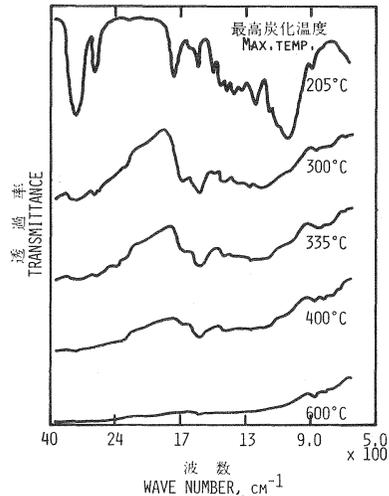


Fig. 44 角形ブロックがま炭化中の各時期に得られたコナラ材円板の炭化物試料の赤外線吸収スペクトル

Infrared spectra of the carbonaceous residues obtained from KONARA wood discs during carbonization in the rectangular block kiln.

コナラ KONARA : *Quercus serrata*.

の分析結果 (Table 14) によれば、上部および中部の炭化は かなり進んでこれらの部分の炭素含有量は 90% 前後であるが、下部の炭素含有量は 83% であり、まだ縮合多環芳香族構造の発達すなわち炭素結晶構造の成長が不十分であることを示している。

#### 4. 小 括

本章では、実験用レトルト内における皮付木材ブロック試料の炭化過程および黒炭かま内中央部における炭材試料の上部、中部および下部の炭化過程のそれぞれの内外温度経過から得られた各試料の示差温度曲線を主として検討し、木材の炭化過程における各段階の反応について考察した。

皮付木材ブロック試料の約 200°C から 700°C または 1,000°C までの加熱温度に対する炭化物の重量残存率曲線のパターンによれば、4 段階の反応が存在するようであり、減量速度曲線のパターンでは明らかに 4 個のピークが観察され、このパターンは前章の結果から 4 ピークの山が順に、ヘミセルロース、セルロースの基本構造の分解、リグニンの基本構造の分解と炭水化物の分解残渣 (炭化物) 構造の芳香族化、3 主要成分の分解残渣 (炭化物) 構造の縮合多環芳香族構造への変化とその成長を意味するものと考えられた。示差温度曲線によれば、吸発熱反応の各ピークから 5 個の谷と山が明瞭に認められた。約 160°C の発熱ピークまでの谷は熱軟化、つづく約 230°C までの谷は乾燥が行われていることを示している。乾燥過程が完全に終了する前後すなわち約 200°C から熱分解反応が始まる。その後の 200~260°C, 260~310°C, 310~450°C, 450~700°C または 1,000°C における各吸発熱反応は、前述のそれぞれの段階の反応を経て木炭が完成する過程を示しているものと考えられた。

黒炭かま内中央部の炭材上部の示差温度曲線のパターンは皮付木材ブロック試料のそれに類似してお

り、その熱的挙動も同様に説明することができる。

#### IV 総 括

木材と木炭はどちらも高分子物質であり、木材は多糖類のヘミセルロースとセルロースならびにフェニルプロパンを基本構造にもつリグニンの3成分からなり、木炭は炭素6員環網状平面構造の微結晶からなる無定形炭素であるとされ、木材から木炭に変化していく炭化過程を明らかにするにはいろいろな角度から究明してできるだけ詳細な、しかも適切な情報を多く得る必要がある。最近の分析機器の発達と高分子物質の熱分解過程の解析法の進歩によって木材および木材成分の500°C以下における熱分解過程が次第に明らかになってきているが、700°Cまたは1,000°Cまでの炭化過程に関する報告がきわめて少なく、とくに大量試料あるいは木材ブロックや実際の炭かまにおける炭材の熱分解または炭化の過程についての研究は皆無に近く、実用的見地からみても検討を加える必要が痛感されていた。

本研究のⅡでは、剥皮気乾木材ブロックおよびそのパルプ、KLASON リグニンならびに脱脂綿、ろ紙などの大量試料を用いて400°Cまでの熱分解を行い、留出液とガス(気体生成物)の生成量の経過、各試料とこれらの加熱温度別(180°C, 260°C, 310°C, 400°C)炭化物の収量、成分組成などの結果から炭化物(反応物と固体生成物の合体物)と試料(反応物)の重量残存率曲線、試料(反応物)の減量速度曲線および各反応段階における活性化エネルギーの値を得た。さらに木材の粉末(アルコール・ベンゼン混液による抽出済み)およびそのホロセルロース、パルプ、セルロース、KLASON リグニン、MWL リグニン、ろ紙などの小量試料を用いて900°Cまでの炭化を行い、各試料とこれらの加熱温度別(180°C, 260°C, 310°C, 400°C, 500°C, 700°C, 900°C)炭化物ならびに大量試料による前記炭化物などの赤外線吸収スペクトルおよび元素組成から得たO/Cに対するH/C原子数比曲線などの結果と前記熱分解における結果と合わせて、木材とその単離成分の炭化過程における反応と構造の変化について検討した。

Ⅲでは、黒炭かま内炭材の炭化過程における変化の状況を明らかにするために、皮付木材ブロックならびに黒炭かま内中央部の立て木炭材の上部、中部および下部の炭化中における内外温度経過から得た各示差温度曲線およびその他の結果から木材の炭化過程を検討した。

Ⅱ、Ⅲの結果によって、木材ブロックと黒炭かま内中央部立て木炭材の各部の炭化過程は、いずれも同じかあるいは近似のパターンで進むことが明らかとなり、この炭化過程を加熱開始~200°C, 200~310°C, 310~450°C, 450~1,000°Cの4段階に大別することができた<sup>134)</sup>。

200°C以下においては、まず熱軟化と脱ガス、つづいて乾燥が行われる。熱軟化の際には装置内や木材試料内部の空気の熱膨脹や吸着ガスの脱着による少量のガスの発生がみられる。200°Cを越えると絶乾状態になるが、その前後から熱分解が開始される。熱軟化と乾燥の過程は吸熱反応である。熱分解開始温度は200°C前後で、この温度で各主要成分がほとんど同時に熱分解を始め、260°Cまでは主としてヘミセルロースが、260~310°Cでは主としてセルロースが熱分解し、前者が260°C前後、後者が310°C前後でそれぞれの基本構造を消失して熱に安定な、炭素含有量の高い芳香族構造への変化が始まる。310~450°Cでは主としてリグニンが熱分解し、その炭化物の縮合多環芳香族化が始まり、同時に炭水化物の炭化物の2次的分解が行われ、その炭化残存物の芳香族化が進行し、縮合多環芳香族化も始まる。リグニンは310°C以前にメトキシ基の一部の脱離がみられ、400~450°Cにおいてフェニルプロパン構造が消失する。加熱開始からこれまでに3主要成分の熱分解によって留出液とガスの多量の生成がある。

前述のように木材の熱分解は 450°C までにほとんど終了し、450~700°C においては留出液は次第に少なくなるが、ガスの生成量はかなり多く、その主成分は水素である。この温度範囲で炭化物の構造は縮合多環芳香族構造化するなわち炭素 6 員環網状平面構造が急速に成長して 700~1,000°C では炭素含有量が 90% を越え、いわゆる木炭になる。

#### 引用文献

- 1) J. C. CHORLEY and W. RAMSAY : J. Soc. Chem. Ind., **11**, 395, 872, (1892) [F. KOLLMANN : "Technologie des Holzes und Holzwerkstoffe, Bd. 1", 2 Aufl., Springer Verlag, Berlin, p. 266 (1951)]
- 2) P. KLASON, G. v. HEIDENSTAM und E. NORLIN : Z. angew. Chem., **22**, 1205~1214, (1909), **23**, 1252~1257, (1910)
- 3) 三浦伊八郎・西田屹二 : 山林会報, (469), 1~144, (1921)
- 4) I. MIURA : Ind. Eng. Chem., **23**, 631~634, (1931)
- 5) J. C. JAEGER and C. M. JOHNSON : Pap. Proc. Roy. Soc. Tasmania, 63~72, (1941) (pub. 1942)
- 6) 及川 浩 : 燃協誌, **27**(278), 99~103, (1948)
- 7) 芝本武夫・栗山 旭 : 日林誌, **32**, 43~46, (1950)
- 8) 芝本武夫・栗山 旭・樋口 優 : 同上, **32**, 47~50, (1950)
- 9) 栗山 旭 : 59回日林講, 318~319, (1951), 62回日林講, 255~259, (1953), 63回日林講, 335, (1954), 67回日林講, 346~352, (1957), 木材誌, **4**, 30~34, (1958)
- 10) A. KURIYAMA : J. Yugoslav. Meat Ind. Sp. Ed., Beograd, 5~10, (1962)
- 11) 栗山 旭 : 木材誌特集号, 60~64, (1975)
- 12) 竹森 喬 : 静岡農大研報, (2), 62~68, (1950), 静大農研報, (1), 90~96, (1951)
- 13) 竹森 喬・赤沢貞一 : 同上, (3), 158~165, (1953)
- 14) H. BERGSTRÖM : Svensk Papperstidn., **59**, 823~835, (1956)
- 15) 福山伍郎・里中聖一 : 北大農演研報, **17**(1), 127~149, (1954)
- 16) 工藤勝四郎・吉田栄一 : 木材誌, **3**, 125~127, (1957), **6**, 85~89, (1960)
- 17) 里中聖一 : 北大農演研報, **20**(1), 257~277, (1959), **22**(2), 609~814, (1963)
- 18) 阿部房子 : 木材誌, **14**, 98~104, (1968)
- 19) 沢辺 攻・佐道 健・北尾弘一郎・佐藤 惺 : 木材誌, **14**, 104~109, (1968)
- 20) 有馬孝礼 : 同上, **19**, 435~450, 475~482, (1973)
- 21) K. AKITA and M. KASE : J. Polym. Sci. Pt. A-1, **5**, 833~848, (1967)
- 22) E. HEUSER und C. SKIÖLDEBRAND : Z. angew. Chem., **32**, 41~45, (1919)
- 23) 越智主一郎・山崎潤三・角谷仙之助 : 工化誌, **40**, 455~457, (1937)
- 24) 里中聖一・小林成吉・川島靖宏 : 北大農演研報, **25**(1), 235~264, (1967)
- 25) P. LEBEAU, P. MARMASSE, R. MICHEL and G. VIEL : Ann. combustibles liquid, **10**, 1027~1076, (1935)
- 26) P. LEBEAU, P. MARMASSE, R. MICHEL, G. VIEL and M. VOYER : ibid., **12**, 929~958, (1937)
- 27) K. BOLTON, J. E. CULLINGWORTH, B. P. GHOSH and J. W. COBB : J. Chem. Soc., 252~263, (1942)
- 28) 田丸謙二 : 日化誌, **69**, 21~22, (1948)
- 29) 桑田 勉・原 和夫 : 燃協誌, **27**(278), 106~110, (1948)
- 30) 芝本武夫・南 享二・遠藤健治郎 : 日林誌, **34**, 48~52, (1952), 芝本武夫・南 享二・児玉忠雄 : 同上, **34**, 77~82, (1952)
- 31) 南 享二・折井弘武・河村喜美恵 : 同上, **39**, 474~479, (1957), 南 享二・河村喜美恵 : 同上, **40**, 61~67, (1958), 南 享二・河村喜美恵・大島永義 : 同上, **40**, 68~79, (1958)

- 32) P. KLASON and Å. BERGH : Arkiv Kemi, Mineral. Geol., **3**(23), 9, (1909) [E. Hägglund : "Chemistry of wood", Academic Press, New York, p. 533, (1951)]
- 33) R. W. MERRITT and A. A. WHITE : Ind. Eng. Chem., **35**, 297~301, (1943)
- 34) W. SANDERMANN und H. AUGUSTIN : Holz als Roh- & Werkstoff, **22**, 377~386, (1964)
- 35) R. C. SMITH and H. C. HOWARD : J. Am. Chem. Soc., **59**, 234~236, (1937)
- 36) G. MILNER, E. SPIVEY and J. W. COBB : J. Chem. Soc., 578~589, (1943)
- 37) 三宅 勇・杉浦銀治 : 日林誌, **32**, 244~249, (1950)
- 38) H. E. BLAYDEN, H. L. RILEY and A. TAYLOR : J. Chem. Soc., 67~75, (1939)
- 39) H. L. RILEY : Chem. & Ind., **58**, 391~398, (1939)
- 40) H. E. BLAYDEN, J. GIBSON, H. L. RILEY and A. TAYLOR : Fuel, **19**, 24~27, (1940)
- 41) H. E. BLAYDEN, H. L. RILEY and A. TAYLOR : J. Am. Chem. Soc., **62**, 180~186, (1940)
- 42) J. GIBSON, M. HOLOHAN and H. L. RILEY : J. Chem. Soc., 456~461, (1946)
- 43) R. A. FRIEDEL and J. A. QUEISER : Anal. Chem., **28**, 22~30, (1956)
- 44) H. G. HIGGINS : J. Polym. Sci., **28**, 645~648, (1958)
- 45) 大谷杉郎 : 工化誌, **62**, 871~874, (1959)
- 46) W. HOFMAN, T. OSTROWSKY, T. URBANSKY and M. WITANOWSKY : Chem. & Ind., (4), 95~97, (1960)
- 47) M. M. TANG and R. BACON : Carbon, **2**, 211~220, (1964)
- 48) 栗山 旭・雲林院源治 : 16回木材学会大会要旨, 189, (1966)
- 49) 谷口 麟・中戸莞二 : 京大農演報, (38), 192~199, (1966)
- 50) G. D. M. Mckay : Forest Prod. Jour., **18**, 71~75, (1968)
- 51) B. MILSCH, W. WINDSCH and H. HEINZELMANN : Carbon, **6**, 807~812, (1968)
- 52) T. H. BROWN and J. TURKEVICH : J. Phys. Chem., **61**, 1452, (1957)
- 53) M. KOSIK, M. DANDRAROVA und R. DOMANSKY : Holzforsch. & Holzverwert., **21**, 40~43, (1969)
- 54) H. HATAKEYAMA, J. NAKANO, J. HATANO and N. MIGITA : Tappi, **52**, 1724~1728, (1969)
- 55) R. A. FRIEDEL, J. A. QUEISER and H. L. RECTCOFSKY : J. Phys. Chem., **74**, 908~912, (1970)
- 56) 屋代 真 : 新潟大農演報, (4), 39~44, (1970)
- 57) S. Z. CHOW : Wood Sci. Technol., **5**, 27~39, (1971)
- 58) D. F. ARSENEAU : Can. J. Chem., **49**, 632~638, (1971)
- 59) M. KOSIK, V. LUZAKOVA and V. REISER : Cellulose Chem. Technol., **6**, 589~597, (1972)
- 60) A. EBRINGEROVA, J. HIRSCH, A. KRAMAR und R. DOMANSKY : ibid., **8**, 61~68, (1974)
- 61) A. EBRINGEROVA : ibid., **10**, 121~129, (1976)
- 62) 万木 正・岩田ひろ・大熊道男 : 日化誌, 733~737, (1975)
- 63) 岡本 一 : 木材誌, **19**, 353~366, (1973)
- 64) A. J. STAMM : Ind. Eng. Chem., **48**, 413~417, (1956)
- 65) 秋田一雄 : 消防研報, **9**(1~2), 1~106, (1959)
- 66) H. W. EICHNER : Forest Prod. Jour., **12**, 194~199, (1962)
- 67) F. L. BROWNE and W. K. TANG : Fire Research Abstracts and Reviews, 4(1~2), 76~91, (1962)
- 68) B. SOLOMON, Gh. ROZMARIN, A. BIRO und Cr. SIMIONESCU : Cellulose Chem. Technol., **1**, 601~617, (1967)
- 69) W. K. TANG : U. S. Dep. Agri., Forest Serv., Res. Paper FPL No. 71, 16 pp., (1967)
- 70) A. TOMEK, G. LIPTAY, J. SIMON und L. ERDEY : Holz als Roh- & Werkstoff, **26**, 45~50, (1968)
- 71) 布村昭夫・伊東英武・葛西 章・駒沢克己 : 北林産試研報, (54), 1~18, (1969)
- 72) A. F. ROBERTS : Combust. Flame, **14**, 261~272, (1970)

- 73) J. A. HAVENS, J. R. WELKER and C. M. SLIPEVICH : J. Fire Flammability, 2(Oct.), 321~333, (1971)
- 74) F. SHAFIZADEH and G. D. MCGINNIS : Carbohyd. Res., 16, 273~277, (1971)
- 75) 阿部房子 : 木材誌, 17, 335~340, (1971)
- 76) Gh. ROZMARIN and M. POPA-STOICESCU : Celul. Hirtie, 21, 145~153, (1972)
- 77) 熊谷八百三・大内丈夫・小野昌孝 : 木材誌, 19, 265~270, (1973)
- 78) 布村昭夫 : 材料, 22, 913~919, (1973)
- 79) T. KUJIRAI and T. AKAHIRA : Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., 2, 223~252, (1925)
- 80) T. AKAHIRA : ibid., 9, 165~180, (1928), 赤平武雄 : 日化誌, 49, 560~570, (1928)
- 81) 荒木綱雄・飯田博子 : 東工試報, 47, 75~77, (1952)
- 82) S. L. MADORSKY, V. E. HART and S. STRAUS : J. Res. NBS, 56, 343~354, (1956)
- 83) 吉村 太・光井信二・伏崎弥三郎 : 工化誌, 65, 1409~1413, (1962)
- 84) W. K. TANG and W. K. NEIL : J. Polym. Sci. Pt. C, (6), 65~81, (1964)
- 85) J. J. KIPLING and B. McENANEY : Fuel, 43, 367~374, (1964)
- 86) 須賀操平 : 燃協誌, 44, 228~238, (1964)
- 87) A. E. LIPSKA and W. J. PARKER : J. Appl. Polym. Sci., 10, 1439~1453, (1966)
- 88) P. K. CHATTERJEE and C. M. CONRAD : Textile Res. J., 36, 487~494, (1966)
- 89) A. BROIDO : Pyrodynamics, 4, 243~251, (1966)
- 90) K. A. MURTY and P. L. JR. BLACKSHEAR : ibid., 4, 285~298, (1966)
- 91) R. M. PERKINS, G. L. JR. DRAKE and W. A. REEVES : J. Appl. Polym. Sci., 10, 1041~1066, (1966)
- 92) M. V. RAMIAH and D. A. I. GORING : Cellulose Chem. Technol., 1, 277~285, (1967)
- 93) C. H. MACK and D. J. DONALDSON : Textile Res. J., 37, 1063~1071, (1967)
- 94) F. SHAFIZADEH : Carbohyd. Chem., 23, 419~474, (1968)
- 95) P. K. CHATTERJEE and C. M. CONRAD : J. Polym. Sci. Pt. A-1, 6, 3217~3233, (1968)
- 96) P. K. CHATTERJEE : J. Appl. Polym. Sci., 12, 1859~1864, (1968)
- 97) C. M. CONRAD and P. HARBRINK : Textile Res. J., 38, 366~374, (1968)
- 98) N. HURDUC, I. A. SCHNEIDER und Cr. SIMIONESCU : Cellulose Chem. Technol., 2, 569~578, (1968)
- 99) A. BROIDO : J. Polym. Sci. Pt. A-2, 7, 1761~1773, (1969)
- 100) A. E. LIPSKA and F. A. WODLEY : J. Appl. Polym. Sci., 13, 851~865, (1969)
- 101) B. PHILIPP und J. BAUDISCH : Cellulose Chem. Technol., 3, 33~45, (1969), Paperi Puu, 51, 813~815, 817~821, (1969)
- 102) 阿部房子 : 木材誌, 15, 303~307, (1969)
- 103) A. F. ROBERTS : J. Appl. Polym. Sci., 14, 244~247, (1970)
- 104) M. V. RAMIAH : ibid., 14, 1323~1337, (1970)
- 105) K. S. PATEL, K. C. PATEL and R. D. PATEL : Makromol. Chem., 132, 7~22, (1970)
- 106) E. J. PARKS : Tappi, 54, 537~544, (1971)
- 107) F. SHAFIZADEH and Y. L. FU : Carbohyd. Res., 29, 113~122, (1973)
- 108) D. DOLLIMORE and B. HOLT : J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 11, 1703~1711, (1973)
- 109) M. KOSIK und V. REISER : Holztechnologie, 14, 179~182, (1973)
- 110) E. CORLATEANU, E. MIHAI et Cr. SIMIONESCU : J. Therm. Anal., 6, 657~672, (1974)
- 111) R. R. BAKER : ibid., 8, 163~173, (1975)
- 112) M. KOSIK, V. REISER, F. KOZMAL and R. DOMANSKY : Cellulose Chem. Technol., 2, 609~614, (1968)
- 113) M. KOSIK, L. GERATOVA, F. RENDOS und R. DOMANSKY : Holzforsch. & Holzverwert., 20, 15~19, (1968)

- 114) 寺谷文之：木材工業，24，556～560，(1969)
- 115) 志水一允・寺谷文之・宮崎鑑吾：木材誌，15，114～119，(1969)
- 116) 志水一允・寺谷文之・土師美恵子・宮崎鑑吾：同上，18，79～84，(1972)
- 117) 志水一允・阿部房子・石原光朗・宮崎鑑吾：北大農演研報，31(1)，129～140，(1974)
- 118) F. SHAFIZADEH：J. Polym. Sci. Pt. C，(36)，21～51，(1971)
- 119) F. SHAFIZADEH，G. D. MCGINNIS，R. A. SUSOTT and H. W. TATTON：J. Org. Chem.，36，2813～2818，(1971)
- 120) F. SHAFIZADEH，R. A. SUSOTT and G. D. MCGINNIS：Carbohydr. Res.，22，63～73，(1972)
- 121) 田中義泰・中村 正：日化誌，705～710，(1975)
- 122) 志水一允：林試研報，(272)，1～78，(1975)
- 123) 長谷川俊勝：工化誌，63，1040～1042，(1960)
- 124) F. C. BEALL：Wood Fiber，1，215～226，(1969)
- 125) G. E. DOMBURG and V. N. SERGEVA：J. Therm. Anal.，1，53～62，(1969)
- 126) H. WINTER：Brennstoff- Chem.，7，117～123，(1926)，[C. A.，20，3073]
- 127) V. N. SERGEVA and A. VAIVADS：Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis，1954(9)，(Whole No. 86)，103～108 [C. A.，49，5831]
- 128) R. KEYLWERTH und N. CHRISTOPH：Materialprüfung，2，281～288，(1960)
- 129) D. F. ARSENEAU：Can. J. Chem.，39，1915～1919，(1961)
- 130) R. DOMANSKY and F. RENDOS：Holz als Roh- & Werkstoff，20，473～476，(1962)
- 131) H. J. HEINRICH und B. KAESCH-KRISCHER：Brennstoff- Chem.，43，142～148，(1962)
- 132) R. KEYLWERTH und N. CHRISTOPH：Mitt. Deut. Ges. Holzforsch.，50，125～137，(1963)
- 133) W. SANDERMANN und H. AUGUSTIN：Holz als Roh- & Werkstoff，21，256～265，305～315，(1963)
- 134) E. L. SCHAFFER：U. S. Forest Serv. Res. Note FPL 0145，Forest Products Lab.，Madison，Wis. (1966)
- 135) W. K. TANG and H. W. EICKNER：U. S. Dep. Agri.，Forest Serv.，Res. Paper，FPL No. 82，29 pp.，(1968)
- 136) F. C. BEALL：Wood Sci. Technol.，5，159～175，(1971)
- 137) A. F. ROBERTS：Combust. Flame，17，79～86，(1971)
- 138) F. C. BEALL：Wood Sci.，5，102～108，(1972)
- 139) F. C. BEALL，P. R. BLANKENHORN and G. R. MOORE：Wood Sci.，6，212～219，(1974)
- 140) 島田尚信・国松 朗・古畑研一・酒井哲也：繊維誌，33，T19～T26，(1977)
- 141) H. HOLLINGS and J. W. COBB：J. Chem. Soc.，107，1106～1115，(1915)
- 142) H. MORITA and H. M. RICE：Anal. Chem.，27，336～339，(1955)
- 143) N. BERKOWITZ：Fuel，36，355～373，(1957)
- 144) 大谷杉郎：工化誌，60，1117～1121，(1957)
- 145) A. PANDE：Lab. Practice，14，938～943，(1965)
- 146) F. J. KILZER and A. BROIDO：Pyrodynamics，2，151～163，(1965)
- 147) R. L. HEBERT，M. TRYON and W. K. WILSON：Tappi，52，1183～1188，(1969)
- 148) R. H. MARCHESSAULT：Chimie et biochimie de la lignine，de la cellulose et hemicelluloses，Symposium Intern. Grenoble，287～301，(1964)
- 149) I. A. BREGER and W. L. WHITEHEAD：Fuel，30，247～253，(1951)
- 150) G. E. DOMBURG，V. N. SERGEVA and G. A. ZHEIBE：J. Therm. Anal.，2，419～428，(1970)
- 151) 寺谷文之・宮崎鑑吾：木材誌，14，91～97，(1968)，志水一允・寺谷文之・宮崎鑑吾：同上，14，376～381，(1968)
- 152) R. H. WRIGHT and A. M. HAYWARD：Can. J. Technol.，29，503～510，(1951)

- 153) 川名善男：燃協誌, **39**, 682~697, (1960)
- 154) E. J. MURPHY : J. Polym. Sci., **58**, 649~655, (1962)
- 155) 神戸博太郎：工化誌, **69**, 1603~1608, (1966)
- 156) 加藤邦雄・土肥原利子・配井富久美：農化誌, **40**, 443~448, (1966)
- 157) K. KATO and N. TAKAHASHI : Agr. Biol. Chem. (Tokyo), **31**, 519~524, (1967)
- 158) D. P. C. FUNG : Tappi, **52**, 319~321, (1969)
- 159) Y. HALPERN and S. PATAI : Isr. J. Chem., **7**, 691~696, (1969)
- 160) A. BASCH and M. LEWIN : J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **11**, 3071~3093, (1973)
- 161) A. BROIDO, A. C. JAVIER-SON, A. C. OUANO and E. M. BARRALL : J. Appl. Polym. Sci., **17**, 3627~3635, (1973)
- 162) 永田賢司：公害資源研彙報, **3**(1), 17~26, (1973)
- 163) 平田利美・阿部 寛：木材誌, **19**, 451~459, (1973)
- 164) T. HIRATA : 林試研報, (263), 1~16, (1974)
- 165) 小林直樹・日吉勝則・飯塚 司：神奈川県工試研報, (41); 33~37, (1974)
- 166) 布村昭夫・伊東英武・葛西 章・駒沢克己：北林産試月報, (282), 20, (1975)
- 167) A. M. KANURY and P. L. JR. BLACKSHEAR : Combust. Sci. Technol. **1**, 339~355, (1970)
- 168) S. C. JUNEJA : Wood Sci., **7**, 201~208, (1975)
- 169) M. S. DUVURI, S. P. MUHLENKAMP, K. Z. IQBAL and J. R. WELKER : J. Fire Flammability, **6**(Oct.), 468~477, (1975)
- 170) R. D. CARDWELL and P. LUNER : Wood Sci. Technol., **10**, 131~147, 183~198, (1976)
- 171) D. J. W. KREULEN und F. G. KRULEN-van SELMS : Brennstoff- Chem., **38**, 49~51, (1957)
- 172) W. D. MAJOR : Tappi, **41**, 530~537, (1958)
- 173) W. G. KAUMAN : Forest Prod. Jour., **11**, 445~452, (1961)
- 174) D. A. I. GORING : Pulp & Paper Mag. Can., **64**, T 517~T 527, (1963)
- 175) K. KURSCHNER und A. MELCEROVA : Holzforschung, **19**, 161~171, 171~178, (1965)
- 176) F. KOLLMANN und D. FENGEL : Holz als Roh- & Werkstoff, **23**, 461~468, (1965)
- 177) M. V. RAMIAH and D. A. I. GORING : J. Polym. Sci. Pt. C, (11), 27~48, (1965)
- 178) D. FENGEL : Holz als Roh- & Werkstoff, **24**, 9~14, 98~109, 529~536, (1966), **25**, 102~111, (1967)
- 179) F. JOHANSON and E. L. BACK : Svensk Papperstidn. **69**, 199~205, (1966)
- 180) E. L. BACK, M. T. HTUN, M. JACKSON and F. JOHANSON : Tappi, **50**, 542~547, (1967)
- 181) F. KOLLMANN, E. SCHMIDT, M. KUFNER, D. FENGEL und A. SCHNEIDER : Holz als Roh- & Werkstoff, **27**, 407~425, (1969)
- 182) E. L. BACK and E. I. E. DIDRIKSSON : Svensk Papperstidn. **72**, 687~694, (1969)
- 183) 畠山立子・金網久男：高分子化学, **26**, 76~82, (1969)
- 184) D. FENGEL und M. PRZYKLENK : Holz als Roh- & Werkstoff, **28**, 254~263, (1970)
- 185) 沢辺 攻：岩手大農報, **10**, 35~44, (1970), 木材誌, **17**, 51~56, (1971)
- 186) B. PHILIPP, D. van NGHI und J. BAUDISCH : Faserforsch. Textiletech., **21**, 416~421, 465~469, (1970)
- 187) E. ROFAEL und K. SCHALLER : Holz als Roh- & Werkstoff, **29**, 275~278, (1971)
- 188) W. DOHLER, J. BAUDISCH, B. PHILIPP und C. RUSCHER : Cellulose Chem. Technol., **5**, 215~224, (1971)
- 189) A. SCHNEIDER : Holz als Roh- & Werkstoff, **29**, 431~440, (1971)
- 190) P. TOPF : ibid., **29**, 269~275, 295~300, (1971)
- 191) H. HATAKEYAMA, K. KUBOTA and J. NAKANO : Cellulose Chem. Technol., **6**, 521~529, (1972)

- 192) 阿部房子：木材誌，**19**，69～74，(1973)
- 193) A. SCHNEIDER und H. RUSCHE：Holz als Roh- & Werkstoff，**31**，313～319，(1973)
- 194) H. RUSCHE：ibid.，**31**，273～281，307～312，(1973)
- 195) M. KIMURA, T. HATAKEYAMA and J. NAKANO：J. Appl. Polym. Sci.，**18**，3069～3076，(1974)
- 196) H. HATAKEYAMA, T. HATAKEYAMA and J. NAKANO：Cellulose Chem. Technol.，**8**，495～507，(1974)
- 197) W. E. HILLIS：J. Inst. Wood Sci.，**7**，60～67，(1975)
- 198) H. HATAKEYAMA, K. IWASHITA, G. MESHITSUKA and J. NAKANO：木材誌，**21**，618～623，(1975)
- 199) 本多真一：“木多式示性近似分析法の理論と実際”，日本学術振興会報告書，pp. 40～73，(1950)
- 200) 右田伸彦：“パルプ及製紙工業実験法”，共立出版，pp. 169～174，(1950)
- 201) 林業試験場編：“新版木材工業ハンドブック”，丸善，pp. 911，895～937，(1973)
- 202) E. S. FREEMAN and B. CARROLL：J. Phys. Chem.，**62**，394～397，(1958)
- 203) D. A. ANDERSON and E. S. FREEMAN：J. Polym. Sci.，**54**，253～260，(1961)
- 204) E. L. KING：“How chemical reactions occur”，W. A. Benjamin Inc. (1963) [川口信一訳：“化学反応はいかに進むか”，化学同人，pp. 13～68，(1974)]
- 205) P. K. CHATTERJEE：J. Polym. Sci. Pt. A，**3**，4253～4262，(1965)
- 206) 広田鋼藏・桑田敬治：“反応速度学”，共立出版，pp. 12～19，52～61，(1972)
- 207) 前園明一・市橋正彦・加藤良三・村上行正：分析機器，**9**，310～322，(1972)
- 208) 小沢丈夫：熱測定，**1**(1～2)，2～12，(1974)
- 209) 志水一允・寺谷文之・宮崎鑑吾：木材誌，**17**，456～463，(1971)
- 210) I. KAWAMURA and D. E. BLAND：Holzforschung，**21**，65～74，(1967)
- 211) 川村一次・篠田善彦・野々村誠一：木材誌，**20**，15～20，(1974)
- 212) 前川英一・北尾弘一郎：木材研究，(43)，1～8，(1968)
- 213) 堀口 博：“赤外吸光図説総覧”，三共出版，402 pp.，(1973)
- 214) 鈴木 旺・村松 剛・山科郁男編：“多糖類生化学(1)化学編”，共立出版，p. 318，(1969)
- 215) 藤井修治：工化誌，**62**，1574～1577，(1959)
- 216) H. G. HIGGINS：J. Polym. Sci.，**51**，59～84，(1961)
- 217) 木村英雄・藤井修治：“石炭化学と工業”，三共出版，70～75，(1977)
- 218) 藤井修治：燃協誌，**41**，684～692，(1962)
- 219) 大沢祥拡・杉村秀彦・藤井修治：同上，**48**，703～711，(1969)
- 220) 大沢祥拡・石 栄輝・角田鉄之助：同上，**49**，898～907，(1970)
- 221) 日本化学会編：“化学便覧基礎編”，改訂2版，丸善，p. 1320，(1975)
- 222) B. MILLER and T. M. GORRIE：J. Polym. Sci. Pt. C，(36)，3～19，(1971)
- 223) R. BACON and M. M. TANG：Carbon，**2**，221～225，(1964)
- 224) A. J. MICHELL, A. J. WATSON and H. G. HIGGINS：Tappi，**48**，520～532，(1965)
- 225) 祖父江 寛：高分子，**15**，126～129，(1966)
- 226) G. JAYME und P. K. TIO：Das Papier，**21**，883～886，(1967)
- 227) 藤井修治・横山不二子：燃協誌，**37**，643～647，(1958)
- 228) 藤井修治：同上，**38**，422～428，(1959)
- 229) M. M. ROY：Fuel，**36**，249～250，(1957)
- 230) R. H. MARCHESSAULT and C. Y. LIANG：J. Polym. Sci.，**59**，357～378，(1962)
- 231) 祖父江 寛・福原節雄：工化誌，**61**，377～380，1070～1073，(1958)
- 232) D. J. JENKIN：Applied Polymer Symposium，(28)，1309～1320，(1976)
- 233) E. J. JONES：Tappi，**32**，167～170，(1949)
- 234) S. KOLBE and O. ELLEFSEN：ibid.，**45**，163～166，(1962)
- 235) H. I. BOLKER：Nature，**197**，489～490，(1963)

- 236) H. I. BOLKER and N. G. SOMERVILLE : Pulp & Paper Mag. Can., **64**, T 187~T 193, (1963)
- 237) 川村一次・樋口隆昌 : 木材誌, **10**, 200~206, (1964)
- 238) A. J. MICHELL : Aust. J. Chem., **19**, 2285~2298, (1966)
- 239) M. J. REALE, D. D. CLARKE, W. J. SCHUBERT and F. F. NORD : Holzforschung, **20**, 31~36, (1966)
- 240) C. SIMIONESCU and I. ANTON : Cellulose Chem. Technol., **4**, 589~611, (1970)
- 241) H. L. HERGERT : "Lignins" Ed. by K. V. Sarkanen and C. H. Ludwig, Wiley-Interscience, p. 272, (1971)
- 242) C. R. KINNEY and E. I. DOUCETTE : Nature, **182**(4638), 785~786, (1958)
- 243) K. J. HARRINGTON, H. G. HIGGINS and A. J. MICHELL : Holzforschung, **18**, 108~113, (1964)
- 244) R. N. OBRIAN and K. HARTMAN : Pulp & Paper Mag. Can., **70**, 67~69, (1969)
- 245) A. J. MICHELL, H. D. INGLE and C. M. STEWART : Wood Sci. Technol., **3**, 93~99, (1969)
- 246) S. Z. CHOW : Wood Sci., **5**, 27~33, (1972)
- 247) S. Z. CHOW and K. J. PICKLES : Wood Fiber, **3**, 166~178, (1971)
- 248) 西田屹二・高木徳一・深水徳一 : 日林誌, **11**, 387~424, (1929)
- 249) L. F. FIESER and M. FIESER : "Organic Chemistry" D. C. Heath and Company, Boston, p. 201, (1950)
- 250) 三浦伊八郎 : 山林会報, (487), 1~68, (1923)
- 251) 三浦伊八郎 : "改良白炭窯比較試験成績", 大日本山林会, 312 pp., (1928)
- 252) 三浦伊八郎・内藤三夫 : "昭和 9 年実施, 改良黒炭窯試験成績", 大日本木炭協会, 127 pp., (1936)
- 253) 岸本定吉・内藤三夫・栃沢亀助・古谷 剛・杉浦銀治・河野研一・雲林院源治・内田 憲 : 林試研報, (60), 1~48, (1953)
- 254) 岸本定吉 : 同上, (65), 135~217, (1953)
- 255) 吉村 貢 : 日林誌, **32**, 144~145, (1950), 4 回日林中部支部講, 65~70, (1956), 65 回日林講, 324~331, (1956), 木材誌, **3**, 1~5, (1957)

### A Study on the Carbonization Process of Wood

Akira KURIYAMA

#### Summary

#### 1. Pyrolysis and carbonization process of wood block

The air-dried wood blocks of peeled Sugi log (softwood, *Cryptomeria japonica*), peeled Konara log (hardwood, *Quercus serrata*), and Mosochiku log (bamboo, *Phyllostochs edulis*) were used as the experimental materials. All these blocks were 8 cm in diameter, 8 cm in length, and about 13% in moisture (wet basis). The thickness of the bamboo blocks were 0.85 cm. Each block (weight : about 200~300 g) split into two parts at the center axis was heated to 400°C in a FISCHER-SCHRADER type aluminium retort (vol. : about 600 ml). The temperature of each sample reached 160°C after one hour of heating. Then the sample was heated from

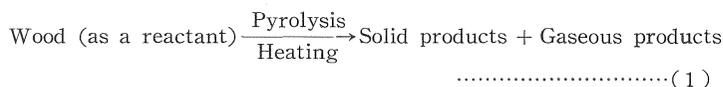
Received September 26, 1978

(1) Forest Products Chemistry Division

160°C to 310°C for seven hours and a-half with a heating rate of 20°C·hr<sup>-1</sup>, and then from 310°C to 400°C with a rate of 100°C·hr<sup>-1</sup>, and it was allowed to heat at 400°C for 30 minutes as shown in Fig. 1. The amounts of distillates and gases were measured in each 30 minutes during pyrolysis (Fig. 1).

From the data of the pyrolysis processes of samples (Fig. 1), and the yields and the chemical analyses of carbonaceous residues from the pyrolysis of samples to different temperatures to 400°C (Table 1), the residual weight percent curves of the wood block or the weight percent curves of carbonaceous residues of the wood block and the residues of that as a reactant (Fig. 2), the average rate curves of weight loss of the wood block as a reactant (Fig. 3), and the values of activation energies for the pyrolysis reactions of the wood block (Table 8) were obtained respectively with the pyrolysis processes of the wood blocks investigated.

The pyrolysis reaction of wood can be expressed as follows :



The gaseous products comprise distillates and gases evolved.

The relationships between the initial weight of the wood and the weight of the carbonaceous residue or that of the residue of the wood as a reactant at a certain time during the pyrolysis of the wood are as follows :

$$\text{Weight of carbonaceous residue} = \text{Initial weight of wood} - \text{Weight of gaseous products} \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{Weight of residue of wood (as a reactant)} = \text{Initial weight of wood} - \text{Weight of solid and gaseous products} \dots\dots\dots(3)$$

In Fig. 2, the pattern of the weight percent curves of carbonaceous residues of the wood blocks is similar to that of the TGA curves of wood in nitrogen, and that of the weight percent curves of residues of the wood blocks as a reactant resembles that of the TGA curves of wood in air<sup>23)24)71)77)</sup>. Differences in two residual weight curves of the wood block and the wood block as a reactant indicate the percentages of the solid products during the pyrolysis to 400°C. The solid products might be an interesting material which is more readily oxidized than the remaining reactant part of the wood, and it is also presumed that it plays an important role in combustion of wood.

The rate of weight loss of a reactant in pyrolysis reaction of wood is generally expressed as follows :

$$-\frac{dw}{dt} = kW^n \dots\dots\dots(4)$$

where :  $w$  = weight loss of a reactant at time  $t$ ,  $k$  = reaction rate constant,  $W$  = residue weight of a reactant at time  $t$ ,  $n$  = order of reaction.

In the equation (4),  $k$  changes according to Arrhenius formula (5) at various temperatures, assuming a first-order reaction for kinetics of the pyrolysis of wood.

$$k = Ae^{-E/RT} \dots\dots\dots(5)$$

where :  $A$  = frequency factor,  $R$  = gas constant (1.99 cal/mol °K),  $T$  = absolute temperature,  $E$  = activation energy (kcal/mol).

From the equations (4) and (5), equation (6) is obtained as follows :

$$\log\left(-\frac{dw}{dt}\right) - \log W = \log A - \left(\frac{E}{2.3 \times 1.99T}\right) \dots\dots\dots(6)$$

As shown in Fig. 3, it was apparently recognized that there were three peaks in the average rate curve of weight loss of a reactant during the pyrolysis of each wood block. Among these three peaks, it was considered that peak (1) at temperature range of 200°C to 260°C was mainly due to the thermal decomposition of hemicellulose, peak (2) of 260°C to 310°C was to that of cellulose, and peak (3) of 310°C to 400°C (final period) was to that of lignin, respectively.

From ARRHENIUS' plots (Fig. 4) for first-order kinetics of the pyrolysis of wood blocks to 400°C, the values of activation energies (Table 8) at every temperature range in the decomposition reactions of woods or wood components were calculated.

## 2. Pyrolysis and carbonization processes of major components of wood

Pulps and KLASON lignins prepared from Sugi wood, Konara wood, and Mosochiku bamboo, and absorbent cotton and filter paper (Table 9) were used as the experimental materials. Each sample (weight : 20 g) was pyrolyzed up to 400°C in the same way as in the previous experiments for wood blocks. The pyrolysis processes of these samples are shown in Fig. 5 with a maximum peak of the amounts of distillates and gases appearing at 280°C to 290°C in cellulose and pulp, and at about 400°C in lignin. The degassing and drying processes in these materials below 200°C are the same as those in wood blocks. It can be thought that the degassing below 200°C is due to the thermal expansion of air in the retort and the desorption of gases which had been adsorbed in the sample before heating.

In the pyrolysis processes of cellulose, pulp, and KLASON lignin, these residual weight percent curves (Fig. 6), the average rate curves of weight loss of these materials as reactants (Fig. 7), and the values of activation energies for the pyrolysis reactions of these materials (Table 10) were obtained respectively. From these results, it became clear that the initial temperature of the thermal degradation of every major component of wood was around 200°C as well as those of wood blocks, and cellulose was pyrolyzed mainly in the range of 250°C to 310°C, and lignin in the range of 300°C to 400°C. The pyrolyses of cellulose and pulp at 200°C to 260°C are due to the decomposition of most part of hemicellulose along with that of a part of cellulose, and the carbonaceous residues at 310°C of these cellulosic materials decompose further secondarily at 310°C to 400°C. Side chains such as methoxyl group or weak points thermally in Klason lignin are also decomposed at 200°C to 310°C.

The air-dried wood meals, holocelluloses, celluloses, pulps, and Klason lignins from sugi and Konara woods, and filter paper (Toyo filter No. 7) were carbonized to 900°C in nitrogen flow in a quartz cylindrical retort 19 mm i. d., respectively. According to the data on the yields, the infrared spectra, the elementary analyses of these carbonaceous residues at different temperatures to 900°C (original, 180°C, 260°C, 310°C, 400°C, 500°C, 700°C, 900°C), the changes of thermal reactions and chemical structures in the pyrolysis and the carbonization processes of woods and these major components were investigated.

The yield percent curves of woods, these major components, and filter paper (Fig. 28) are based on the weight of every carbonaceous residue heated to 180°C against these of materials before heating. As is evident from these curves, the yield of every carbonaceous residue decreases vigorously from 260°C to 310°C in cellulose and holocellulose, and from 310°C to 400°C in lignin. Holocellulose containing hemicellulose gives lower yield than cellulose in carbonaceous residue at 260°C. The yields of wood and its major components at 400°C to 900°C decrease gradually with increasing temperature.

As shown in Fig. 29 from the data of the elemental composition of the carbonaceous re-

residues obtained at different temperatures, the directions of the atomic H/C and O/C ratios curves suggest several pyrolysis reactions of wood and its major components. According to every curve, it is presumed that the pyrolysis reactions of hemicellulose and cellulose between 180°C and 310°C are principally of dehydration, but those of lignin between 310°C and 400°C are mainly of demethoxylation and demethanation, and the carbonization reactions of wood and its major components at above 500°C are mostly of dehydrogenation.

The infrared spectra of the original and carbonaceous residue samples were determined by  $\text{KB}_r$ -disk method. Usually a ratio of three milligrams of a sample to six hundred milligrams of  $\text{KB}_r$  was used to permit absorption. The changes, the disappearance occurring in the respective bands at around 1,700  $\text{cm}^{-1}$ , around 1,600  $\text{cm}^{-1}$ , 1,500  $\text{cm}^{-1}$ , 1,160  $\text{cm}^{-1}$  in the spectra of cellulosic materials, lignins and these carbonaceous residues, and the appearance of three bands at 870  $\text{cm}^{-1}$ , 815  $\text{cm}^{-1}$ , and 750  $\text{cm}^{-1}$  in those of the respective carbonaceous residues at 400°C and 500°C were particularly notable.

In the spectra of cellulosic materials and these carbonaceous residues, the bands at 3,400  $\text{cm}^{-1}$  assigned to hydroxyl group (H-bonded) and at 2,920  $\text{cm}^{-1}$  to aliphatic CH groups ( $\equiv\text{CH}$ ,  $=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ) became gradually weaker in their intensities from 180°C to 500°C, only the trace remaining at 500°C, and so disappear completely at 700°C (Fig. 9~15). In the spectra of the carbonaceous residues of cellulosic materials at 180°C to 310°C, the band at near 1,700  $\text{cm}^{-1}$  assigned to C=O stretching vibration became gradually stronger as the pyrolyzing temperature increased with a dominant peak at 310°C, and then this weakened at 400°C to 500°C. This band in the spectra of the carbonaceous residues of pulp treated with an alkali solution after carbonizing to different temperatures became extremely stronger at 260°C to 310°C (Fig. 16 and 17, Table 11). The intensity of this band in the spectra of the carbonaceous residues of filter paper and those treated with an alkali solution exhibited little change to 260°C, but became the strongest at 310°C, and weakened gradually at above 310°C (Fig. 15 and 18, Table 11).

From the results of changes in the band at near 1,700  $\text{cm}^{-1}$  in the spectra of the cellulosic materials and these carbonaceous residues to 400°C, it was recognized that in the pyrolysis of hemicellulose from 180°C to 260°C new carbonyl groups are formed, and in that of cellulose from 260°C to 310°C much carbonyl and little carboxyl groups are created.

The absorptions of the band at near 1,600  $\text{cm}^{-1}$  in the spectra of cellulosic materials and these carbonaceous residues tended a trend toward a slight increase or decrease in intensity at 180°C to 260°C, but at 310°C this band shifted to 1,600  $\text{cm}^{-1}$  and the absorption became most strongest in those carbonaceous residue series.

The absorption band at 1,630~1,615  $\text{cm}^{-1}$  was assigned to the absorbed water or the bound water<sup>212)216)221)</sup> and it is also said to be due to unsaturated carbonyl groups or unconjugated carbon double bond of carboxyl groups<sup>45)218)</sup>. The assignment of the absorption band at near 1,600  $\text{cm}^{-1}$  has been assumed to be due to hydrogen bonded carbonyl groups as well as aromatic C=C structures in coals<sup>217)~220)</sup>.

As mentioned above, by considering the formation of more water undergoing the dehydration reaction and the changes of the absorption bands at around 1,700  $\text{cm}^{-1}$  and around 1,600  $\text{cm}^{-1}$  in the thermal degradation of cellulosic materials at 180°C to 310°C, it is thought that hemicellulose is primarily decomposed at 180°C to 260°C with the appearance of C=O and  $-\text{C}=\text{C}-$  bonds in the residue at 260°C probably resulted in the formation of a keto-enol tautomeric system at the positions  $\text{C}_2$  and  $\text{C}_3$  within ring units<sup>61)112)</sup>, and cellulose is at 260°C to 310°C mainly with the formation of a keto-enol tautomeric system and partial oxidation pro-

ducts accompanying the evolution of more water and CO<sub>2</sub>. Therefore, it is presumed that the pyrolysis reaction of carbohydrates in wood at 180°C to 310°C proceeds to the formation of an aromatic system through intermediates of keto-enol tautomeric structure or its partial oxidation products<sup>47)223)249)</sup>. In the spectra of the carbonaceous residues at 400°C to 500°C the bands at 1,700 cm<sup>-1</sup> and 1,600 cm<sup>-1</sup> weakened gradually, and the bands at 870 cm<sup>-1</sup>, 815 cm<sup>-1</sup>, and 750 cm<sup>-1</sup> appeared newly, and these bands were shown clearly in that of the residue at 500°C. These absorption bands at 870 cm<sup>-1</sup>, 815 cm<sup>-1</sup> and 750 cm<sup>-1</sup> have been assumed to be due to polycondensed aromatic ring system in coal<sup>219)227)228)</sup>.

The absorption bands at 1,600~700 cm<sup>-1</sup> in the spectra of hemicellulose and cellulose residues at 310°C weakened greatly or disappeared, and new absorption bands at 1,430 cm<sup>-1</sup>, 1,380 cm<sup>-1</sup> and 1,260 cm<sup>-1</sup> appeared and they were shown clearly at 400°C. The patterns of the spectra of carbohydrate residues at 500°C are much the same as that of coal above 90% content<sup>227)</sup>.

The bands at 1,430 cm<sup>-1</sup>, 1,380 cm<sup>-1</sup>, and 1,260 cm<sup>-1</sup> are assigned respectively to the absorption of aromatic vibration, methyl group, and aromatic ether and phenolic structure in order<sup>54)213)220)228)229)</sup>.

From the spectra of carbohydrates above-mentioned, it is recognized that at around 310°C hemicellulose and cellulose have no longer the chemical structures of carbohydrate types, change to aromatic, and then at above 400°C begin to form polycondensed aromatic rings with those growing gradually to above 500°C.

It is found that in the spectra of lignin and its carbonaceous residues to 310°C the absorption bands at 3,400 cm<sup>-1</sup> (aliphatic O—H), 2,920 cm<sup>-1</sup> (aliphatic C—H), 1,500 cm<sup>-1</sup> (characteristic band of lignin), and 1,460~900 cm<sup>-1</sup> (guaiacyl and syringyl type compounds) decrease gradually, respectively. These bands weaken greatly or disappear at 400°C and 500°C, and new bands at 1,430 cm<sup>-1</sup>, 1,200 cm<sup>-1</sup> (broad), 870 cm<sup>-1</sup>, 815 cm<sup>-1</sup> and 750 cm<sup>-1</sup> appear in the spectra of these carbonaceous residues. The spectra of these residues at 500°C are similar to that of the residues at 500°C of holocellulose and cellulose. Therefore it is thought that the chemical structure of lignin changes to a polycondensed aromatic type when carbonized to 500°C.

The absorption bands in the spectra of wood are based on all the chemical structures of hemicellulose, cellulose and lignin, and these bands change respectively as the carbonization proceeds. These changes show that the carbohydrate type disappears at about 310°C with beginning to be converted into aromatic type. The lignin type disappear at 400°C with proceeding gradually poly-condensed aromatic type accompanying the same changes of the carbonaceous residues of carbohydrates, and then that system grows continuously as the temperature elevates further.

### 3. Carbonization processes of wood block with bark in a retort and main wood in a kiln

The wood blocks with bark (8 cm diameter, 9 cm long, about 35% moisture, 450±100 g weight) from SUGI (*Cryptomeria japonica*), KONARA (*Quercus serrata*), SHIRAKASHI (*Q. myrsinaefolia*), FUSAZAKURA (*Euptelea polyandra*), SAKURA (*Prunus* sp.), and MIZUKI (*Cornus controversa*) logs were carbonized to 700°C or 1,000°C respectively in a stainless steel retort (13.5 cm diameter and 15 cm high, about 21 vol.). Each sample was heated and treated by the same method in the aforesaid wood blocks, being measured for the temperatures of outer and center of sample for the curve of differential temperatures between the two points during carbonization (Fig. 30, 31, 32).

Both curves on the residual weight percent and the rate of weight loss of wood blocks with bark (Fig. 31) were much the same as those of peeled wood blocks (Fig. 2, 3). The curves of the rate of weight loss had four peaks to 400°C and gentle slope from 700°C to 1,000°C respectively. The curves of different temperatures between the two points at outer and center in respective wood blocks used had five endothermic and four exothermic peaks to 700°C or 1,000°C. These curves had two endothermic peaks and one exothermic peak from initial temperature to 210°C~240°C (central temperature of respective wood block samples : 180°C). It is presumed that the thermal softening of wood continues to occur until the first exothermic peak at about 160°C<sup>18)185)192)</sup>, and then the wood is dried in the range of the temperatures from 160°C to 210°C~240°C.

A small quantity of gases was evolved during the thermal softening stage, and no gases were liberated in most part of the drying stage (Fig. 30). But gases began to generate again at about 200°C. Therefore it can be seen that the temperature at about 200°C means the initial temperature in the pyrolysis of wood.

The end- and exothermic reactions at the temperature in the ranges of 200°C to 260°C, 260°C to 310°C, and 310°C to 450°C are mainly due to the pyrolyses of hemicellulose, cellulose, and lignin in order (Fig. 32). In the processes of the pyrolysis of wood to 450°C, much distillates and gases were produced, and so wood which became to a carbonaceous residue had an aromatic skeletal structure of about 80% carbon contents. In an endothermic reaction between 450°C and 550°C gases alone evolve (methane and hydrogen) as products, and the chemical structure of carbonaceous residue obtained at the temperature ranges changes to polycondensed aromatics from aromatics. In the exothermic reaction at above 550°C much hydrogen generates as a product, and polycondensed aromatic structures or net planes of six-membered carbon rings of the carbonaceous residue grow to charcoal. The carbon content of a charcoal obtained above 700°C is above 90%. Next experiments were practically done for a research on the processes of carbonization of wood in a rectangular block kiln (charcoal production : about 500 kg per cycle, max. temp. inside kiln : 700°C) (Fig. 33, 34). This kiln is 1.5 m wide and 3.0 m long and 1.2 m high (wall) with an arch-type ceiling. Woods charged are 2.5~2.7 tons. A test wood in the main woods charged vertically at the center in the coaling chamber of the kiln is a round wood of ARAKASHI (*Q. glauca*, 10 cm diameter, 100 cm long, about 35% moisture in wet basis).

From the results of the processes of carbonization temperatures at the outer and the center in the upper, the middle and the lower parts of the test wood (Fig. 35, 36, 37), the curves of different temperatures were obtained for investigation on the thermal behavior of the wood in the kiln (Fig. 38, 39, 40). Also the results of analyses of Arakashi wood charcoal are shown in Table 14 and Fig. 41.

Some semicircular plates of sugi and konara woods laid at the rear upper part of the kiln were carbonized, and these carbonaceous residues and charcoals obtained during and after coaling were analyzed as Table 15 and Fig. 42, 43, 44.

A pattern of the curve of differential temperatures in the upper part of the test wood (Arakashi log) stood in the central part of the kiln resembles that of wood blocks with bark above-mentioned. Consequently it can be explained well for the thermal behavior during carbonization in the kiln.

#### 4. Conclusion

From the results described above, it may be concluded that the carbonization process of

wood heated slowly is performed in the following four steps.

(1) Initial temperature to 200°C. The thermal softening and degassing of wood took place up to about 160°C, followed by the process of drying in the temperature range from 160°C to about 200°C. It is considered that the degassing of wood during the thermal softening stage is due to the expansion of air in the retort and the desorption of the gases absorbed in the wood. In the drying stage the wood loses the water contained.

(2) 200°C to 310°C. About 200°C at which the pyrolysis of wood begins, the pyrolyses of hemicellulose, cellulose, and lignin begin almost at the same time, and then proceed respectively in different process. In the temperature range from 200°C to 310°C, all the carbohydrates are decomposed, but the lignin is pyrolyzed a little. Hemicellulose is mainly decomposed at 200°C to 260°C, and cellulose at 260°C to 310°C. At about 310°C the carbohydrates lose their fundamental skeletons and then change to a kind of thermostable aromatic compounds of which carbon contents are high. The pyrolyses of the carbohydrates consist of a hydration reaction and a depolymerization reaction. It is thought that the decomposition of hemicellulose at 200°C to 260°C is probably the result in the formation of a keto-enol tautomeric system at the position C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> within ring units, and that of cellulose at 260°C to 310°C in the formation of a keto-enol tautomeric system and its partial oxidation products. It is also presumed that the pyrolysis reaction of the carbohydrates to 310°C proceeds to the formation of an aromatic system through the intermediates of a keto-enol tautomer or its partial oxidation products.

(3) 310°C to 450°C. In the temperature range from 310°C to 450°C the lignin is pyrolyzed losing the fundamental skeleton, and proceeds to a polycondensed aromatic type, while the carbonaceous residues of the carbohydrates change under the same way to about 450°C. Below 310°C only side chains such as methoxyl group in lignin are decomposed. The phenylpropane structure of lignin disappears at 450°C. In the pyrolysis processes of wood to 450°C much gaseous products are generated, and then the thermal decomposition of wood is almost complete. The carbonaceous residues of wood obtained at different temperatures to 450°C consist of the residual wood as a reactant and the solid products respectively, and with increasing temperature the residual reactant decreases, on the contrary the solid products increase. It is presumed that the solid products are oxidized easier than the residual reactant, and they are the interesting materials for the pyrolysis, the carbonization, and the oxidation or the combustion of wood.

(4) 450°C to 1,000°C. In the temperature range from 450°C to 1,000°C, a small quantity of distillates was obtained, much gases were evolved. It is clearly recognized that from the results on the infrared spectra of the carbonaceous residues and the differential temperature curves of wood during carbonization, the carbon crystallines in the carbonaceous residues grow with increasing temperature at above 450°C. Therefore, after wood pyrolyzed below 450°C, the polycondensed aromatic structures, or the net planes of six-membered carbon rings of the carbonaceous residues grow to charcoal, and the carbon content of a charcoal obtained above 700°C is above 90%.