

令和 2 年 6 月 23 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06196

研究課題名(和文)竹バイオマスの熱分解における発熱反応機構の解明と廃プラスチックの低温油化への応用

研究課題名(英文)Clarification of exothermic reaction mechanism in pyrolysis of bamboo biomass and application to low temperature oil conversion of waste plastic

研究代表者

西村 龍夫(Tatsuo, Nishimura)

山口大学・その他部局等 ・名誉教授

研究者番号：90136135

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、3項目(竹の熱分解挙動の解明、プラスチックの熱分解過程の解明、竹とプラスチックの共熱分解による固体燃料生成)を実施することを目的とした。竹はキシランやリグニンが主成分であり、トレファクション中に発熱反応が見られた。伝熱、ダルシー流れ、熱分解反応を考慮した熱化学反応解析により実験結果をおおむね再現できることを明らかにした。プラスチックは、約100 kJ/molの低速熱分解域と40.3 kJ/molの高速熱分解域とに分類されることがわかった。さらに、ポリスチレンと竹を混合させた熱分解実験を実施し、ポリスチレンが50 wt %を超えると、高位発熱量が石炭よりも高くなることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、バイオマス熱分解の一般化を目指しており、その中で竹の熱分解過程は、主要成分の反応速度の和によっておおむね再現可能であることを明らかにした。また、プラスチック熱分解はいずれの成分(ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン)でも2つの活性化エネルギーをもつ低速熱分解域と高速熱分解域とに分類できることを明らかにした。さらに、竹・ポリスチレンの共熱分解を実施することにより、石炭と同等あるいはそれ以上の高位発熱量をもつ固体粒子の生成に成功している。本研究の成果は、未利用廃棄物資源からの新しい固体燃料活用法として貢献するものと期待される。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to implement three items: elucidation of thermal decomposition behavior of bamboo, elucidation of thermal decomposition process of plastic and solid fuel production by co-pyrolysis of bamboo and plastic. Bamboo was mainly consisted of xylan and lignin, and an exothermic reaction was observed during torrefaction. It was clarified that the experimental results can be generally reproduced by heat transfer and chemical reaction considering heat transfer, Darcy flow, and thermal decomposition reaction. It was found that plastics are classified into a slow pyrolysis zone of about 100 kJ/mol and a fast pyrolysis zone of 40 kJ/mol. Furthermore, we carried out a pyrolysis experiment using a mixture of polystyrene and bamboo, and found that the higher calorific value was higher than that of coal when polystyrene content exceeded 50 wt %.

研究分野：熱工学

キーワード：トレファクション 高位発熱量 熱化学反応解析 共熱分解

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

国内のバイオマス資源に着目すると、森林はもとより、管理が行えずに放置されたモウソウチクを主とする荒廃竹林の面積が 1981 年の 14 万ヘクタールから 2012 年では 16 万ヘクタールまで拡大しており(日本経済新聞 電子版 2015 年, 国土交通省 国土計画局“管理放棄地の現状と課題について”2009 年), その有効活用を決定することが急務となっている。

本申請のアウトラインは、竹の低温熱分解時の熱・化学反応特性を解明し、固体燃料の生成や、さらには、その発熱反応を利用して廃プラスチックの低温油化を実現する基盤的な研究を実施する事である。さらに、生成されたタールや可燃ガスを低温熱分解時のエネルギー源としても利用可能である。竹などのバイオマスは、主要成分(セルロース、ヘミセルロースおよびリグニン)から構成され、熱分解すると、揮発性ガス、凝縮性有機化合物(タール)、固形分(チャー)に変換され(日本エネルギー学会, バイオマスハンドブック, 2009 年), いくつかの熱化学反応モデルが提案されている(たとえば, Won et. al, Comb. Flame, 2010 年)。しかし、それらのモデルは、セルロースをモデル物質として提案されたものであり、ヘミセルロースやリグニンの影響まで考慮した報告例は少ない。そこで、予備実験として、本提案に先立ち、 $T=350$  に加熱された円筒型反応炉を用いて、ヘミセルロースの含有量が多い竹の直方体(1辺が約 10 mm 程度)の急速熱分解実験を行い、伝熱特性、ガス発生特性を調査した(西村ら, 熱工学コンファレンス, 2015 年)。竹の中心温度が周囲温度よりも高くなる発熱挙動を観測し、約 400 (673K)まで到達することを明らかにした。また、直径 1 mm 程度の竹粒子充填層の熱分解実験でも発熱挙動を示すことが分かった(西村ら, Proc. JCREN, 2016 年)。これらの一連の実験結果は、山口県産で生育年数 5 年の竹を用いたものである。しかし、竹はセルロース、ヘミセルロース、リグニンの構成割合が産地や生育年数によって異なることが分かっており(西村ら, スマートプロセス学会誌, 2016 年), 発熱挙動が変化することが予想される。こうした課題に対して、研究代表者らの研究グループは、産地や生育年数の異なる竹の熱分解時における熱・化学反応挙動を、竹の主要物質(セルロース、ヘミセルロース、リグニン)の構成割合で整理するという、学術的かつ独創的な方法を独自に着想した。一方、日本で排出されるプラスチックのうち、年間 217 万トン(2010 年)の廃プラスチックが、単純焼却されるか埋め立てられており、その有効活用を決定することが急務となっている。そこで、予備実験として、本提案に先立ち、直径 3 mm 程度のポリスチレン粒子充填層の熱分解中に生じる熱伝導挙動およびガス生成、タール収率について調査した(T. Nishimura et.al, Proc. JCREN, 2015 年)。充填層の温度と発生ガス流量の経時変化より、ガス生成のピークは、約 80 分くらいに現れ、この時の温度は、約 400 であった。このことから、竹の熱分解中の発熱反応が生じる 400 程度でも、プラスチック熱分解による燃料油生成が可能である。

以上のような、これまでの申請者らの要素技術の基礎的な検討をもとに、竹のバイオマスとしてのコンビナトリアルな利用技術の、より詳細かつ総合的な検討により、最適化を目指す本研究を着想するに至った。

### 2. 研究の目的

研究期間内に、下記の 3 項目について調査・研究を実施することを目的とする。

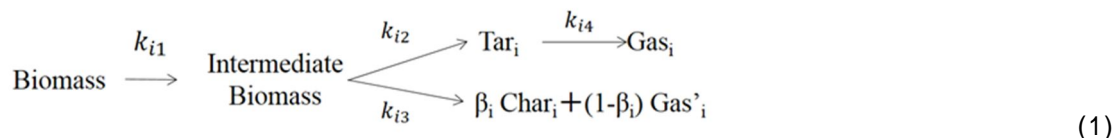
課題 1. 竹の熱分解挙動の解明

課題 2. プラスチック微粒子の熱分解過程の解明

課題 3. 竹とプラスチックの共熱分解による固体燃料生成

### 3. 研究の方法

3-1 バイオマスは竹粉末(196  $\mu\text{m}$ )を用いた。また、竹のかさ密度は 254  $\text{kg}/\text{m}^3$ であった。試料 150g を内径 10 cm, 高さ 50 cm の反応器内に充填し、キャリアガスとして  $\text{N}_2$  ガスを 0.5 SLM で供給し、不活性雰囲気とした。また、直径 1 mm のシース熱電対 9 本を用いて、充填層内の温度を測定した。水分とタールはコールドトラップにて捕集した。水分とタールを取り除いたガスの流量を湿式ガスメーターにより測定した。壁面の設定温度は 623K とした。充填層内の熱物質移動について詳細に検討するために、化学反応式に基づいて数値解析を行った。今回、バイオマスの熱分解モデルは以下の式(1)を用いた。



3-2 今回、試料として、ポリスチレン(積水化成 製, 平均粒子径 185  $\mu\text{m}$  以下 PS), 高密度ポリエチレン(住友精化 製, 平均粒子径 198  $\mu\text{m}$  以下 PE), ポリプロピレン(住友精化 製, 平均粒子径 188  $\mu\text{m}$  以下 PP)を用いた。試料の特性の解明として、TG(島津製作所 製, Thermo Plus EVO TG8120)を用いて熱分解実験を行い、試料を昇温速度 10 K/min の一定速度で加熱した際の質量減少の推移を測定した。また、DSC((株)リガク 製, DSC8230 Thermo Plus)を用いて、TG と同様に 10 K/min の一定の昇温速度で熱分解を行い、試料の熱量変化の測定を行った。急速熱分解実験装置は、測定部、反応部、トラップ部から構成されている。実験は、以下のように行った。熱

電対によって試験炉内部の温度を加熱開始後から計測し、温度が一定になったところを TR とした。試験炉内に窒素を供給し、不活性雰囲気にした。その後、0.5 g のプラスチック粉末を充填させたステンレス製セルを熱電対に接続した。熱電対の測定部が充填層の中心になるように固定した。熱電対を接続したステンレスセルを加熱炉内に投入し、窒素供給を止め、実験を開始した。熱分解によって発生したガスは冷却され、グラスウールによってタールを、メンブレンフィルターによって微粒子を捕集した。タール分および微粒子を除去したガスを湿式流量計によって測定した。炉壁面の設定温度は、TR = 773 K, 823 K, 873 K, 923 K, 973 K とし、実験時間は、10 分とした。ドロップチューブを用いた熱分解実験装置は、試料供給部、反応部、トラップ部から構成されている。プラスチック粉末供給のためにテーブルフィーダーを設置した。実験は、以下のように行った。まず、充填層実験と同様に、加熱炉のスイッチを入れ、所望の反応温度に設定した。その後、プラスチック粉末をテーブルフィーダー上部のホッパーに充填した。窒素ガスを 1.00 SLM で供給しながら、テーブルフィーダーを起動し、プラスチック粉末を 0.50 g/min の質量流量で供給した。生成ガスは、トラップ部を通過させることにより、各種生成物を測定した。炉壁面の設定温度は TR = 773 K, 823 K, 873 K, 923 K, 973 K とした。実験時間は、2 分とした。

3-3 竹粉は電動ふるいで粒径 500  $\mu\text{m}$  以下に分級した後、竹粉を 383 K に設定した恒温乾燥機にて半日以上乾燥させた。乾燥させた竹粉とポリスチレンはデシケータで乾燥状態を維持した。実験前に竹粉とポリスチレンを混ぜ、試験炉の反応管内に試料を充填させた。N<sub>2</sub> ガスを 0.5 SLM の流量で供給し、不活性雰囲気とした。その後、リボンヒーターおよび試験炉のヒーターを起動し、実験中においては、内壁面温度、外壁面温度、試料温度の測定を行った。また、試料の温度を測定するために、線径 1 mm の K 型シース熱電対を 9 カ所設置した。本実験では、空間の温度分布を抑制するために、充填層の中央にステンレス管を挿入し、N<sub>2</sub> ガスを流しながら実験を行った。コールドトラップはステンレス管および二口フラスコで構成し、ウルトラツールで接続した。冷却はステンレス管にシリコンチューブを巻き、アスピレータで冷水を流して行った。冷却により凝縮した水分とタールはコールドトラップで捕集し、捕集し切れないガスは、生成ガスと定義して湿式流量計により流量測定を行った。高位発熱量測定 低速熱分解実験後の試料について、高位発熱量 (High heating value, HHV) の測定を行った。HHV はボンベ熱量計 (IKA 製 C5000) を用いて測定した。

#### 4. 研究成果

4-1 Fig. 1 にベイマツと竹の成分分析結果を示す。これを見ると、ベイマツ、竹はセルロース、ヘミセルロース、リグニンの割合に大きな差は見られない。しかし、ヘミセルロースを構成する成分については、竹はキシランの割合が多く、25% 程度にたいし、ベイマツはマンナンが多く 15% 程度であった。Fig. 2 に竹のトレファクション中の充填層平均温度およびガス発生量の経時変化を示す。また、キシランの熱分解開始温度を赤い点線、セルロースの熱分解開始温度を青い点線で示している。まず竹について、充填層内の平均温度を見ると、実験開始から、徐々に昇温していき、80 min から定常温度を超える発熱反応による温度変化が観察された。その後、温度は下がり、100 min にて最大となった。この発熱反応は DSC-TG 分析の結果より、キシランおよびリグニンにより引き起こされるものであると考えられる。続いて生成ガス流量測定結果を見ると、50 min で最大発生量となった。その後、ガス流量は減少し、60 min から 80 min で一定のガス発生速度となることがわかった。このとき、キシラン、セルロースの熱分解開始温度と充填層内平均温度の関係より、ガス流量のピーク部 (青いハッチ部) はキシランの熱分解によってもたらされ、定常部 (赤いハッチ部) はセルロースの熱分解によってもたらされていると考えられる。

Fig. 3 に解析によって得られた充填層内平均温度と竹粉充填層内平均温度を示す。まずセルロースについて見ると、実験開始から 50 min までは実験値を再現できているが、その後セルロースに発熱反応は見られなかった。次にキシランについて見ると、30 min から急激に昇温した。しかし、それ以降は定常温度を超えて発熱する様子は無く収束した。次にリグニンについて見ると、70 min 付

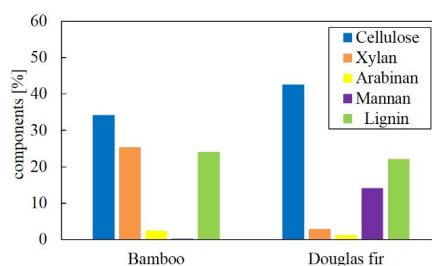


Fig. 1 Component ratio of each biomass.

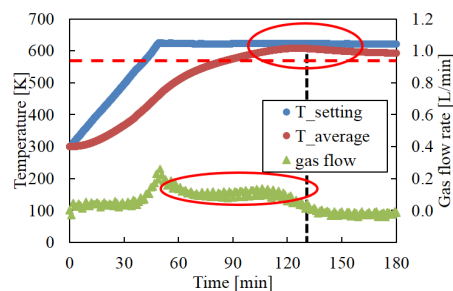


Fig. 2 Comparison of temperature and gas flow rate of Bamboo.

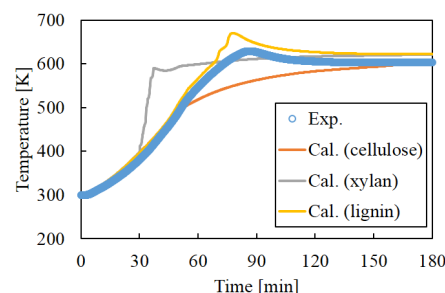


Fig. 3 Comparison of analysis and experimental temperature.



近まで実験値を再現できている。その後実験結果よりも少し大きく昇温した後、定常値に収束した。

4-2 プラスチックは一般的に、熱分解温度よりも融解温度の方が低いことが知られている。DSCの実験より求めた結果より、融解温度付近の熱量変化を積算し、融解熱の算出を行った。また、TGより、質量減少が起こる温度域を求め、DSC曲線における熱量を積算することにより、熱分解による吸熱量を求めた。Table 1に示すように、融解熱は、PSに比べてPEおよびPPが大きく、逆に、吸熱反応による熱量はPSが大きくなった。よって、プラスチックの種類によって、相変化する熱量と化学反応熱量は大きく異なることがわかった。

Table 1 TG and DSC results for plastic pyrolysis.

	Sample		
	PE	PP	PS
Melt temperature range[K]	368-385	423-445	381-387
Heat of melting[kJ/kg]	34.3	56.1	0.81
Pyrolysis temperature range[K]	693-770	687-751	660-717
Heat of pyrolysis[kJ/kg]	10.65	13.04	98.62

Fig. 4にPE各種生成物収率をそれぞれ示す。これを見ると、TRの上昇に伴い、固形分の収率が減少していることが確認された。一方、タールは、TRとともにゆっくりと増加し、やがて823 K < T < 873 Kではほぼ一定となる。さらに温度が高くなると、タールの収率は減少し、TR > 923 Kではほぼ0となる。ガスをみるとTRとともに収率がゆっくりと増加し、800 K < TR < 873 Kにおいて、ある一定値に漸近していく、さらに高温になると再び収率が増加していくことがわかった。850 K < TR < 950におけるタールとガス収率の変化は、タールの二次分解によるものであると考えられる。PPについても、PEと同様にTRの上昇に伴い固形分収率が減少し、ガス収率が増加する傾向が見られた。

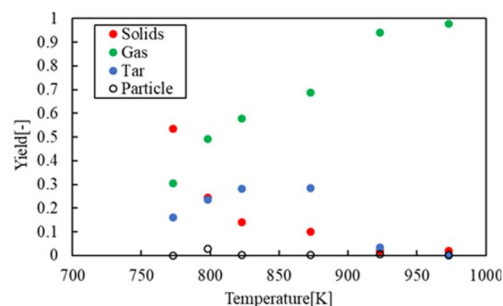


Fig 4 Product yield of polyethylene

プラスチックの熱分解が見かけ密度の一次反応で表されるとすると、その物質収支式は、次のように表される。

$$\frac{d\rho_s}{dt} = -K\rho_s \quad (2)$$

総括の反応速度定数 K は、以下の式で求められる。

$$K = -\frac{U_f}{L} \ln\left(\frac{W_{s,out}}{W_{s,in}}\right) \quad (3)$$

Kのアレニウスプロットを Fig. 5 に示した。曲線近似により、総括反応速度定数は、2つの温度域が存在することが明らかになった。一つ目の領域では、融解した低温でのポリエチレンが熱分解しにくく、活性化エネルギーが 118.7 kJ/mol となった。一方、高温に成ると熱分解しやすくなり、活性化エネルギーは 40.3 kJ/mol となった。アレニウスプロットより求めた総括反応速度定数を図中に示す。総括反応速度定数と同様に、アレニウスプロットより、ガスおよびタールの生成速度定数の温度依存性は、

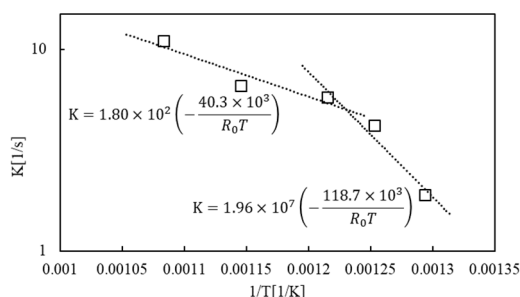


Fig.5 Arrhenius plot of polyethylene

$$k_g = 1.88 \times 10^7 \left( -\frac{121.2 \times 10^3}{R_0 T} \right) \quad (4)$$

$$k_g = 1.88 \times 10^7 \left( -\frac{121.2 \times 10^3}{R_0 T} \right) \quad (5)$$

となった。以上より、ポリエチレンの熱分解に関する反応速度定数がすべて求められた。

4-3 Fig.6 に上記の実験において、熱分解後のチャー捕集したタールからチャー収率、タール収率、ガス収率を求めた結果を示す。チャー収率は竹30%から竹70%の試料の実験において竹の割合が大きくなるほど収率も大きくなっている。ポリスチレン単体において、チャー収率は16.8%であるため、竹の割合が大きいくほど、チャー収率が増加するのは過去の実験と相関関係が見られる。また、竹70%、90%、100%の試料の実験のチャー収率は一定となった。これは、竹90%、100%の試料の実験で竹の発熱反応による温度上昇が油化・ガス化を促進したと考えられる。

各試料のHHVの混合率依存性をFig.7に示す。図中の竹0%（ポリスチレン100%）および竹100%（ ）は、それぞれ文献値および日笠らによる測定結果である。実験終了後のチャーを見ると、竹の混合率が30%および90%の場合、実験終了後のチャーはほぼ均質であった。一方で、竹の混合率が50%および70%については、充填層の上部（TOP）と下部（Bottom）とで色が異なっていた。よって、この条件については、TopとBottomの両方を測定した。全体の傾向として、竹の割合が高くなるほど、竹の割合が大きくなるほど、HHVは単調に減少していくことがわかる。チャーの色が均質であった混合率30%および90%の場合、文献値より予想される混合HHVよりも小さくなることがわかった。一方で、チャーの色が異なる混合率50%、70%については、バラつきを伴うものの、上層側は竹のHHVに近づき、下層側はポリスチレンのHHVに近づく傾向がみられた。これは熱分解時に液体となったポリスチレンが固まったものであると分かった。また、下部に固形のチャーが見られるのは、液体が炉内の粒子の隙間を通り、下部に集中したためであると考えられる。

熱分解後の竹30%、90%の試料の写真をFig.8に示す。a)に示すように竹90%の場合および100%の試料では、針状のものが多くなった。一方で、竹の割合を小さくすると、粒状のものが多くなり、Fig.8bに示すように、竹30%の試料では、明らかに針状粒子が少なくなり、粒径が小さくなった。また、竹の割合が大きいくほど、固形のチャーはもろく崩れやすい。そのためこれは、液体となったポリスチレンが竹と接触した状態で固まることによって、共熱分解時チャーの回収時に竹の粒子の組織を破壊しているためと考えられる。

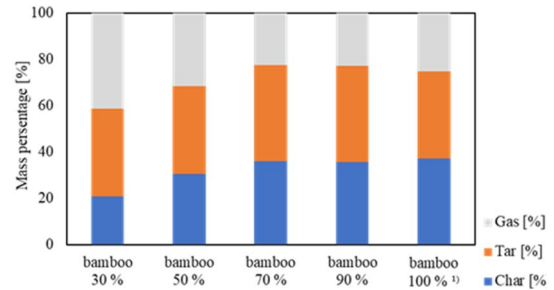


Fig.6 Material balance after co-pyrolysis.

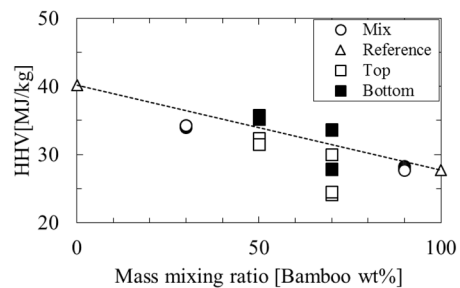
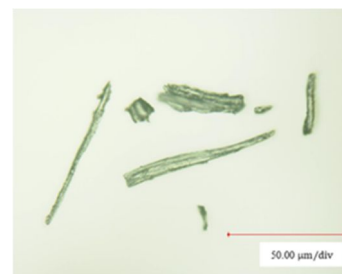
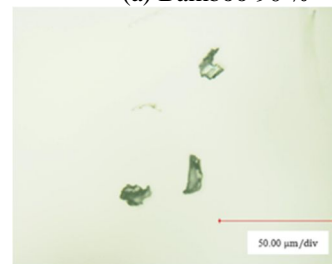


Fig. 7 Dependence of HHV on mass mixing ratio.



(a) Bamboo 90%



(b) Bamboo 30%

Fig. 8 Crushed particles after pyrolysis.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K.Tanoue, Y. Hamaoka, T. Nishimura, M. Taniguchi and K. Sasauchi	4. 巻 7(2)
2. 論文標題 Influence of volume shrinkage and water evaporation on heat transfer and chemical reactions during the pyrolysis of a cellulose-powder-packed bed	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Int. Bio. Ren	6. 最初と最後の頁 1-16
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 K. Yamaji, T. Koumoto, K. Tanoue, T. Nishimura
2. 発表標題 Study on heat and mass transfer during pyrolysis of various plastic powders
3. 学会等名 JCREN2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. TAKATA, K.TANOUE, K,SASAUCHI, M. TANIGUCHI
2. 発表標題 Study on adhesion of ash to metal surface in combustion of bamboo powder
3. 学会等名 JCREN2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Hikasa, K. Tanoue, T. Nishimura, Y. Uemura, A. Hideno, M. Taniguchi, K. Sasauchi
2. 発表標題 Study on characteristics of carbonization during torrefaction in the packed bed of biomass
3. 学会等名 JCREN2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Tanoue, T. Nishimura
2. 発表標題 Modeling of Heterogeneous Chemical Reactions, Shrinking and Heat Transfer during Woody Biomass Pyrolysis
3. 学会等名 6th Joint Conference for Renewable and Nanotechnology
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田之上健一郎, 西村 龍夫
2. 発表標題 バイオマス主要成分の熱分解中における熱化学反応 に関する研究
3. 学会等名 第13回バイオマス科学会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 日笠謙太郎, 田之上健一郎, 西村 龍夫, 谷口美希, 笹内謙一
2. 発表標題 バイオマス充填層のトレファクションにおける炭化特性に関する研究
3. 学会等名 バイオマス科学会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ken-ichiro Tanoue, Tatsuo Nishimura, Yoshimitsu Uemura, Miki Taniguchi, Ken-ichi Sasauchi
2. 発表標題 Heat transfer and chemical reactions during pyrolysis of major components of woody biomass
3. 学会等名 the Ninth JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference (招待講演)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	田之上 健一郎  (Tanoue Kenichiro)  (70293892)	山口大学・大学院創成科学研究科・教授   (15501)	
研究 分担者	國次 公司  (Kunitsugu Koji)  (10253171)	山口大学・大学院創成科学研究科・助手   (15501)	