

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561015

研究課題名(和文)モデルバイオマスを用いたバイオマスの炭化挙動の解明

研究課題名(英文)Elucidation of carbonization behavior of biomass by using model-biomass

研究代表者

林 順一 (HAYASHI, Jun'ichi)

関西大学・環境都市工学部・教授

研究者番号：60247898

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマスの炭化挙動は種類によって大きく異なるが、バイオマスを構成する主成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニン、ポリペプトンの単独の分解挙動とその構成比からおおよそ推定できることがわかった。また、灰分としてカリウムが存在するとセルロースの分解挙動が変化し、より低温域から分解が始まることがわかった。タンパク質を含んだバイオマスから得られた炭化物はその中に窒素を含むことがわかった。そして、その窒素のために表面の親水性が向上し、低湿度域における水蒸気吸着量が増加した。また、塩化カリウムを灰分として含む場合、高相対圧での水蒸気吸着量が増加するため、調湿能が大きく向上することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The carbonization behavior of biomass depends on the kind of biomass. It was found that the behavior is roughly surmised by the combining of the behaviors of cellulose, hemi-cellulose, lignin and polypeptone measured solely. The potassium involved in the biomass as ash influenced the carbonization behavior of cellulose, and it was found that the decomposition of cellulose was begun in the lower temperature. The nitrogen content of the char prepared from the biomass containing the protein was very high, and the nitrogen in the char raised the hydrophilicity of the char. As the result, the amount of adsorbed water vapor in the range of lower humidity was increased. Additionally, the potassium chloride in the char promoted the water vapor adsorption in the high humidity range and the ability of the humidity control was improved.

研究分野：化学工学

キーワード：バイオマス 炭化 吸着

## 1. 研究開始当初の背景

現在までに、バイオマスの転換方法について、数多くの検討がされている。木質バイオマスのように含水率の低いバイオマスの転換方法として炭化が挙げられる。炭化は、バイオマスをエネルギー、マテリアル両方に変換できる技術として注目されており、バイオマスタウン構想でも、多くの地域が炭化をバイオマスの転換技術として利用すること<sup>①</sup>を想定している。そのため、炭化挙動に関する研究が進められているが、これらは原料が主に木質バイオマスであるため、そのほとんどが主成分のセルロース、ヘミセルロース、リグニンの炭化挙動についてである<sup>②, ③</sup>。一方、食品廃棄物、家畜糞尿、汚泥のように含水率が高いバイオマスは、水分の蒸発に多大なエネルギーが消費されるために炭化の原料として適していないと考えられている。そのため、これらのバイオマスは堆肥化やメタン発酵が有効な転換方法として考えられていた。しかし、前者は需要量の季節変動、後者は消化液と消化汚泥の処理が大きな問題となっており広く普及しているとは言いがたい。ところが、最近、堆肥化の際に好気性発酵の発酵熱によって含水率を大きく低下させ、これを原料として外部からエネルギーを投入することなく、炭化過程で生成する揮発分を燃料として炭化できることが報告された<sup>④</sup>。そのため、食品廃棄物、家畜糞尿、汚泥などの炭化が多く行われるようになると思われる。しかし、これらの廃棄物はタンパク質、灰分を多く含む。タンパク質は窒素を含むために炭水化物のセルロースなどの炭化挙動とは大きく異なることが考えられる。また、灰分は炭化過程で触媒として作用することが考えられ、その種類と含有量は炭化挙動に大きく影響を及ぼすことが予想される。その結果、得られた炭化物の物性もセルロースを主体とする木質バイオマスとは大きく異なることが考えられる。現在までに、タンパク質や灰分がバイオマスの炭化挙動に及ぼす影響について系統的に検討された報告はあまり見られない。

## 2. 研究の目的

そこで、本研究では、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、タンパク質、灰分を任意の割合で混合したモデルバイオマスを調整し、このモデルバイオマスを用いて、タンパク質、灰分がバイオマスの炭化挙動についてどのように影響を及ぼすかを検討することを目的とする。

炭化挙動および得られる炭化物の構造、炭化物への吸着特性がバイオマスを構成する各成分の割合によってどのように影響されるのかを明らかにする。

具体的には、セルロース、ヘミセルロースとしてキシラン、リグニン、タンパク質としてポリペプトン、灰分の重量減少挙動、揮発分の生成挙動について検討し、各成分の混合比

が炭化挙動にどのように影響を及ぼすかを明らかにする。また、得られる炭化物の細孔構造、吸着特性として調湿剤としての利用を考え、水蒸気吸着特性を測定し、これらがタンパク質、灰分の混合比、灰分の種類によって、どの様に影響されるのかについて明らかにする。

## 3. 研究の方法

### (1) バイオマスの主成分の炭化挙動について

バイオマスの主成分であるセルロース、ヘミセルロース (キシラン)、リグニン、タンパク質 (ポリペプトン) の炭化過程での重量減少挙動を測定した。測定条件は窒素気流中、10°C/min で 1000°C まで昇温し、その過程での重量減少を熱天秤で測定した。

また、木質バイオマスの炭化挙動も同様に行った。そして、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの単独での重量減少挙動を木質バイオマスの構成成分比に従って足し合わせた炭化挙動と実際の木質バイオマスの炭化挙動の比較を行った。

### (2) バイオマスに含まれる灰分が炭化挙動に及ぼす影響について

セルロースおよびセルロースに炭酸カリウムを添加した試料を用いた。炭化過程での重量減少挙動は熱天秤を用いて、ガス (水素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素) の生成挙動についてガスクロを用いて測定した。

### (3) 炭化物の物性が水蒸気吸着特性に及ぼす影響

木質、食品廃棄物、農業廃棄物、家畜糞尿、汚泥などのバイオマスの炭化物を製造し、得られた炭化物への 25°C における水蒸気吸脱着等温線を定容系吸着量測定装置で測定した。炭化物の元素分析、25°C における二酸化炭素の吸着等温線を D-A 法で解析してミクロ孔容積、Boehm 法で表面含酸素官能基量をそれぞれ求めた。

また、水蒸気吸着等温線のデータから相対圧 0.55 と 0.90 における吸着量を各々求め、その差を調湿能の評価に用いた。また、水蒸気の吸着、脱着の繰り返し実験を行い、その挙動からも調湿能の評価を行った。

## 4. 研究成果

### (1) バイオマスの主成分の炭化挙動について

バイオマスの主成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニン、ポリペプトンの重量減少挙動と重量減少が大きい温度域 (100~600°C) における重量減少速度を図 1 (a) (b) に示した。

セルロースは 300~400°C の範囲で急激に重量減少を生じ、ヘミセルロースはより低温の 200~350°C で大きく重量が減少した。リグニンは 200~500°C の広い温度範囲で重量減少し、ポリペプトンは 200~400°C で大きく重量が減少した。重量減少速度のピークは、セルロースが 350°C 付近、ヘミセルロースは 300°C 付近、リグニンは 360°C 付近、ポリペ

トンは 300°C 付近であった。このように、バイオマスを構成する主な成分によって重量減少挙動に大きな差が見られた。

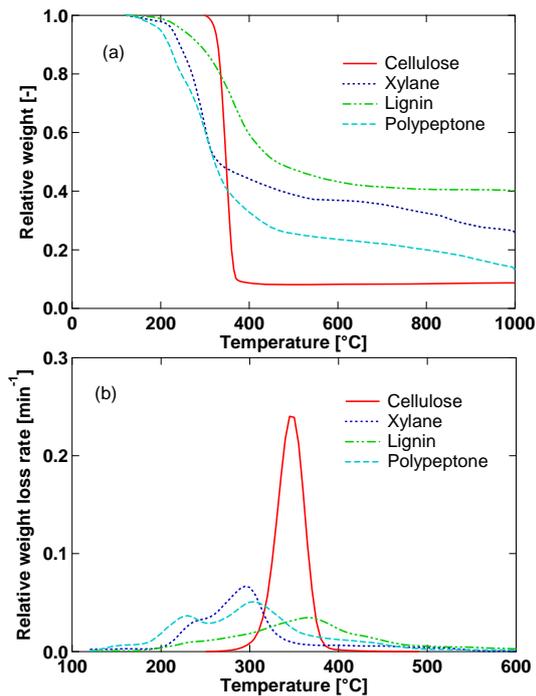


図1 バイオマス主成分の熱重量減少挙動

実際の木質バイオマス（杉の木質部と樹皮）を比較しても図2 (a) (b)に示すように重量減少挙動が異なっている。

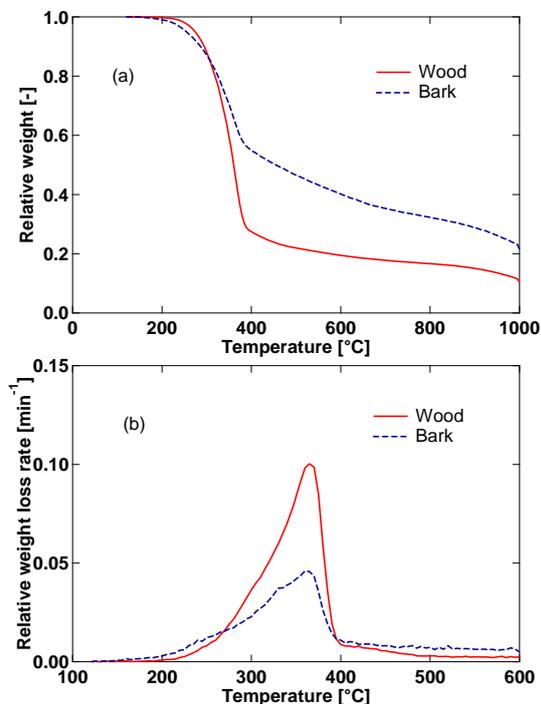


図2 杉の熱重量減少挙動

木質バイオマスはセルロースを多く含むが、リグニンも含むためセルロースよりも重量減少が見られる温度域が広く、重量減少速度が最大となる温度もセルロースの 350°C よりも高温側にシフトしている。また、リグニ

ンを多く含む樹皮の方が、重量減少の温度域、ピークが大きいことから、セルロースとリグニンの重量減少の挙動を反映していることがわかった。

杉の木質部のセルロース、ヘミセルロース、リグニンの割合は 27:35:38 であった。図3に示すように、これらの構成比率を掛け合わせた重量減少挙動と実際の重量減少挙動には重量減少速度のピークの位置や大きさに差が見られた。このことから、ある程度、構成成分の重量減少挙動を反映しているが、これらの相互作用も生じていると考えられた。同様のことが食品廃棄物系バイオマスについても見られた。

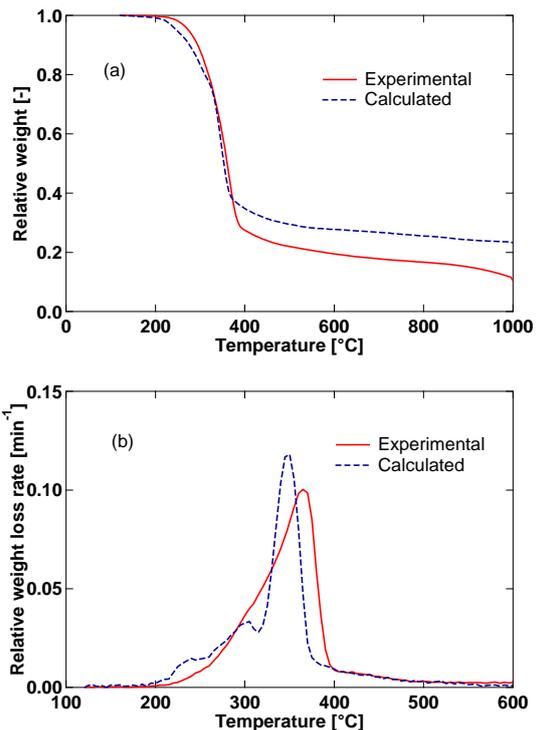


図3 熱重量減少挙動の計算値と実測値

#### (2) 炭化挙動に及ぼす灰分（無機物）の影響

セルロース単独、セルロースに炭酸カリウムを含浸させた試料の重量減少速度を図4に示した。炭酸カリウムを含浸すると、セルロースの分解に由来する 350°C 付近の速度のピークが消失し、200°C あたりと 800°C 以上で速度のピークが見られた。

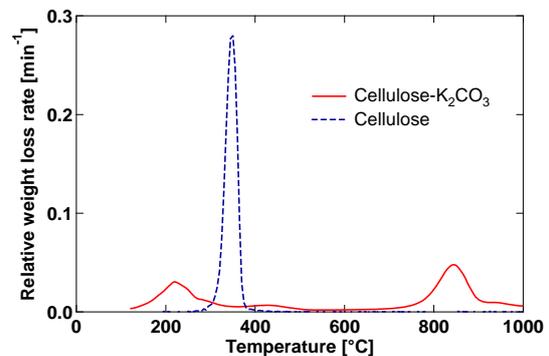


図4 炭酸カリウムが熱重量減少挙動に及ぼす影響

この炭化過程での生成ガスの挙動を図5 (a) (b)に示した。セルロース単独の場合、400℃あたりから水素の生成は始まり、1000℃まで続いた。メタンの生成はほとんど見られなかった。一酸化炭素は800℃付近でわずかであるが見られた。二酸化炭素は200~300℃付近でごくわずかであるが見られた。これに対して炭酸カリウムを添加した場合、水素は添加しない場合と同様に400℃を越えると生成し始めたが、その生成速度は500℃で4倍程度となった。それ以降も1000℃まで生成が続いた。メタンの生成は炭酸カリウムを添加しない場合には見られなかったが、添加すると400~500℃の温度域で見られた。一酸化炭素は700℃をこえると急激に増加し900℃で最大となりその生成速度は添加しない場合の15倍程度となった。二酸化炭素の生成は200℃付近で急激に増加し、その生成速度も添加しない場合の50倍程度となっていた。また、300℃以降もその生成速度は低下するが、800℃付近まで続いた。このように炭酸カリウムの添加によってガスの生成挙動が大きく異なることが明らかとなった。

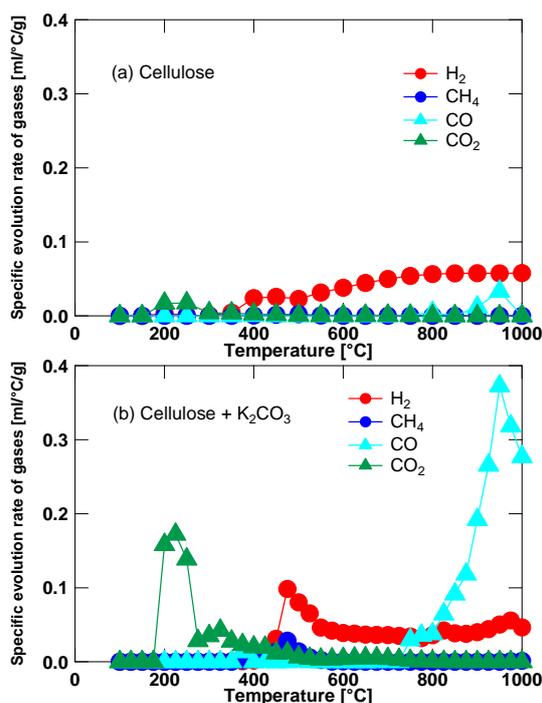


図5 炭酸カリウムがガス生成挙動に及ぼす影響

### (3) 炭化物の吸着時としての利用

ヤシガラ炭に対する水蒸気吸着等温線は、ヤシガラ炭表面が疎水性であるために低相対圧部での吸着量は小さく、相対圧が0.4付近を超えると急激に吸着量が増加した。これに対して、おから、酵母粕などから得られた炭化物のように炭化物中に窒素を多く含む場合、相対圧が0.4より低い湿度域での水蒸気吸着量が大きく増加することがわかった。(図6) このように炭化物中に窒素が含まれると表面が親水性化することがわかった。バナナの皮の炭化物のように、灰分として

カリウム化合物を多く含む炭化物の場合、高湿度域での水蒸気吸着量が大きく増加することが明らかとなった。しかし、籾殻炭化物のように灰分が多くてもその組成がシリカの場合、高湿度域での水蒸気吸着量の大きな増加は見られなかった(図7)。

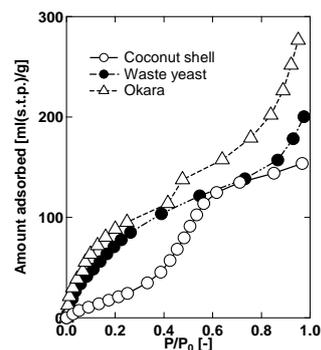


図6 各種炭化物に対する水蒸気吸着等温線

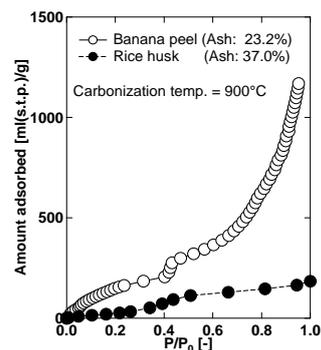


図7 バナナおよび籾殻炭化物に対する水蒸気吸着等温線

得られた炭化物を用いて相対湿度55~90%の領域での調湿能を水蒸気の吸脱着等温線から評価すると、灰分としてカリウム、カルシウム、ナトリウム化合物を多く含むと調湿能が大きく向上することが明らかとなった。

### <引用文献>

- ① バイオマス情報ヘッドクォーターHP, <http://biomass-town.biomass-hq.jp/>
- ② 森田明宏, “木質バイオマスのガス化過程における基礎熱分解特性とその予測手法の検討”, *高温学会誌*, 35(2), 85-90 (2009)
- ③ Wang S. ら, “Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass”, *J Anal Appl Pyrolysis*, 91(1), 183-189 (2011)
- ④ 大隈 修, “本格化するバイオエネルギー開発 湿潤バイオマスの発酵乾燥・炭化プロセスの開発”, *ケミカルエンジニアリング* 56(9), 693-698 (2011)

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① 林 順一 他, “牛糞堆肥炭化物の調湿材としての利用”, *J. Jpn. Inst. Energy*, 査読有, 93(10), 2014, 958-963  
DOI : 10.3775/jie.93.958

[学会発表] (計2件)

- ① 林 順一 他, “バイオマス炭化物の水蒸気吸着特性”, 第51回石炭科学会議, 2014.10.14, 東北大学工学部青葉記念会

館・宮城県・仙台市

②林 順一 他, “バナナの皮炭化物の調湿能”, 炭素材料学会年会, 2013. 12. 03, 京都教育文化センター・京都府・京都市

〔図書〕(計1件)

①林 順一 他, 化学同人, ビギナーズ化学工学, 2013, p1-p102, p165-p169

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

林 順一 (HAYASHI, Jun' ichi)  
関西大学・環境都市工学部・教授  
研究者番号: 60247898

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: