

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24658152

研究課題名(和文) バイオマス燃焼による過酸化水素生成挙動

研究課題名(英文) Formation behavior of peroxides from biomass combustion

研究代表者

阿久津 好明 (AKUTSU, Yoshiaki)

東京大学・新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：30175814

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,600,000円、(間接経費) 480,000円

研究成果の概要(和文)：化石燃料に代わる新たなエネルギー源として導入が推進されているバイオマス燃料の多くが構成元素として酸素を含むため、燃焼の際に従来の炭化水素燃料よりも含酸素化合物が多く生成することが予想される。本研究では、木質ペレットとバイオディーゼル燃料の燃焼からの過酸化水素生成挙動に着目した。

木質ペレットの燃焼では過酸化水素より有機過酸化水素の生成が多く、バイオディーゼル燃料を使用した自動車排気では、過酸化水素が多く生成し、アイドリング時で数十ppbv程度と炭化水素燃料の場合より比較的高濃度の過酸化水素が検出された。

研究成果の概要(英文)：Most of biomass fuels, which have been introduced as a new energy source substituting for fossil fuels, contain oxygen atoms, so their usages might lead to the production of oxygen-containing combustion products. In this study, we aim at peroxides production from the combustion of wood pellets and bio-diesel fuels.

From the combustion of wood pellets, more organic peroxides than hydrogen peroxides were produced, while exhausts from biodiesel fuels contained more hydrogen peroxides than organic peroxides and several ten ppb of peroxides were detected at idling, which was higher than that from hydrocarbons.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：木質バイオマス 過酸化水素 バイオマス燃焼 バイオディーゼル燃料

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化をはじめとする地球環境問題やエネルギー資源の枯渇や有効活用、新たなエネルギー源の開発などのエネルギー問題に対応するため、化石燃料の代替として木材からの固体のペレットや穀物の発酵によるアルコールなどのバイオマス燃料の使用が推進されている。(例えば、L. R. Lynd et al., The role of biomass in America's energy future: framing the analysis, Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 3, 113-123 (2009) など)

新しいエネルギー源の使用に際しては環境影響の評価が必須である。バイオマス燃料からの燃焼生成物については VOCs (揮発性有機化合物) などを中心に既に多くの調査・研究がなされている。その結果、バイオマス燃料は成分として酸素を含有するため、従来の炭化水素燃料に比べて燃焼生成物としてアルデヒド類などの含酸素化合物が多く生成することが明らかになっている。自動車燃料としてアルコールを使用した場合、人体に有害であり、大気中でも高反応性であるアルデヒドが生成するので、ガソリンや軽油に比べて環境影響が大きくなる可能性も指摘されている。(エタノール添加ガソリン使用のブラジルにおける環境中の濃度について: H.T. Nguyen et al., Atmospheric alcohols and aldehydes concentrations measured in Osaka, Japan and Sao Paulo, Brazil, Atmospheric Environment, 35, 3075-3083 (2001) など、自動車からの排出濃度について: L.A. Graham et al., Emissions from light duty gasoline vehicles operating on low blend ethanol gasoline and E85, Atmospheric Environment, 42, 4498-4516 (2008) など)

過酸化物は生体影響や環境影響が大きい物質である。通常、大気中に存在する過酸化物は NO_x (窒素酸化物) と VOCs の大気中光化学反応などにより二次的に生成されるものが主であると考えられており、燃焼からの直接的な発生による寄与の評価はなされていない。しかし、炭化水素燃料の代わりに酸素を含有するバイオマス燃料を大量使用することにより、含酸素生成物であるアルデヒド類とともに過酸化物の生成量も増加することが予想される。

2. 研究の目的

本研究では、バイオマス由来燃料(木質ペレットやバイオディーゼル燃料など)の燃焼からの過酸化水素や有機過酸化物の生成挙動を調べて、燃焼条件や燃料の化学構造による違い、他の生成物との関連、炭化水素の燃焼による生成物との比較などについて検討することによって、従来の研究ではほとんど知られていないバイオマス燃料からの過酸化物の発生挙動と発生機構を明らかにすることを目的とする。新しいエネルギー源の使

用に際しては環境影響の面からの評価が必要であり、本研究はバイオマス燃料の燃焼から発生する過酸化物が大気環境に及ぼす影響を評価する際に必要となる基礎的知見を与えるものである。

3. 研究の方法

本研究では木質ペレットとバイオディーゼル燃料の燃焼からの過酸化物生成に着目した。試料として用いた木質ペレットは含水率が 10~15%と低いグレーペレットであり、バイオディーゼル燃料は脂肪酸メチルエステルを 90%以上含有し、主成分の化学式は C_nH_mCOOCH₃ (n=5~23 m=11~47)のものである。

燃焼実験では木質ペレットなどのバイオマス燃料を金網上(図1)あるいは電気管状炉中(図2)で燃焼させ、燃焼生成物を調べた。また、バイオディーゼル燃料を自動車燃料として使い、排気ガス中の燃焼生成物を測定した。図3は金網上で木質ペレットを燃焼させた時の燃焼温度の変化で、それぞれ図1の写真に対応している(藤本浩介, 東京大学大学院新領域創成科学研究科平成19年度修士論文より引用)。木質ペレットの構成成分であるセルロースやグルコースを用いた金網上での燃焼実験も行ったが、特にグルコースは急速に融解して揮発する傾向があった。



図1 木質ペレットの各燃焼段階



図2 燃焼装置(電気管状炉)

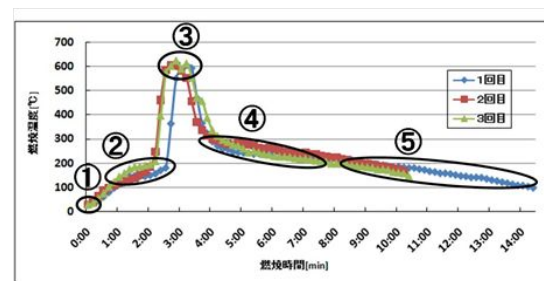


図3 燃焼温度の時間変化

発生した過酸化物の捕集と分析には大気中の過酸化物の測定に用いられている方法を応用した。すなわち捕集には捕集効率が高く、共存物質の妨害が少ない間欠式の Scrubbing coil 法を用いてリン酸緩衝溶液にトラップし、過酸化物の分析には過酸化物により *p*-ヒドロキシフェニル酢酸がペルオキシダーゼの存在下で酸化され、蛍光を発する 2 量体を生成することを利用して、HPLC により測定を行う。

またバイオディーゼル燃料の燃焼からの過酸化物の測定には、フェントン反応で過酸化物を分解することにより生成したオキシラジカルと安息香酸の反応生成物の発する蛍光を HPLC で測定する方法も用いた。

さらにガスクロマトグラフやガス検知管、ガスセンサーなどを用いて CO(一酸化炭素) や NO(一酸化窒素)、アルデヒドなど過酸化物以外の燃焼生成物の発生挙動を調べた。

4. 研究成果

本研究ではバイオマス燃料の燃焼からの環境影響物質の生成挙動の評価のために、木質ペレットとバイオディーゼル燃料の燃焼からの過酸化物などの生成挙動を解析した。

本研究で用いた過酸化物測定手法では燃焼排気を吸収液に導入後、誘導体化して分析を行っており、共存する燃焼生成物の影響を受ける可能性がある。特に NO は過酸化物と反応する可能性が大きい。そこで燃焼から生成する NO が過酸化物濃度に及ぼす影響を検討した。まず過酸化水素が溶解した捕集溶液に NO ガスを導入して、過酸化水素濃度の変化を見た。また燃焼排気中の NO 濃度を測定した。その結果、試料採取時に共存する数 ppmv 程度の NO では測定結果に及ぼす影響は限定的であることがわかった。この測定法で得られた過酸化物濃度の値は実際の値の下限を示していると考えられる。

燃焼実験の結果、管状炉の温度が約 400 での木質ペレットの燃焼からは過酸化水素が木質ペレット 1g あたり約 1.2 μmol 程度、有機過酸化物が総量で約 79 μmol 程度発生することがわかった。炉温が 600 を越えると過酸化物生成量が少なくなる。過酸化物の熱安定性はそれほど大きくはないので、高温ではあまり生成しないこと、また燃焼炉からサンプリングまでの燃焼ガス温度が低下する経路中で過酸化物が生成あるいは分解している可能性があり、生成機構を議論するためには今後の課題となる。

バイオディーゼル燃料からの過酸化物生成については実験と化学反応モデルを用いた計算による評価を行った。計算に用いた反応モデルは、含まれる化学反応の複雑さや必要とするデータなどの関係により、バイオディーゼル燃料として酪酸メチルエステル、軽油として *iso*-オクタンと *n*-ヘプタンの 1:1 混合物のものである (E. M. Fisher et al.,

Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels, Proceedings of the Combustion Institute, 28, 1579-1586 (2000))。計算には Chemkin-II の Senkin (A.E.Lutz et al., SENKIN: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis, Sandia Report, SAND87-8248 (1988)) を用いて、すべての反応条件は定圧断熱系で行った。

反応計算によると約 700 で過酸化物生成量が最大となり、過酸化水素のほうが多く生成すること、軽油からの生成に比べてバイオディーゼル燃料からの生成量が多いこと、アルデヒド類も同様であることなどが示された (図 4、5: 江彦, 東京大学大学院新領域創成科学研究科平成 23 年度修士論文より引用)。

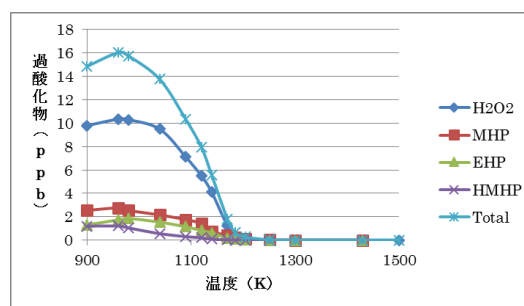


図 4 計算によるバイオディーゼル燃焼由来の過酸化物と温度の関係

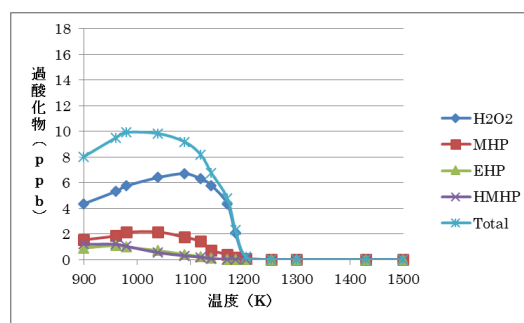


図 5 計算による軽油燃焼由来の過酸化物と温度の関係

一方、実測によるとバイオディーゼル燃料を使用した自動車の排気からはアイドリング時で過酸化水素が 35ppbv 程度、有機過酸化物が 8ppbv 程度と比較的高濃度の過酸化物が検出された (車種は同一でないで直接的な比較はできないが、軽油を使用した場合、25ppbv と 6ppbv 程度であった)。

また電氣管状炉中での燃焼では、600K で 40ppb を越える過酸化物の生成が確認され、軽油の 30ppb 程度より多かった。そして炉温が 900K を越えると過酸化物はほとんど生成しなかった。

大気中の過酸化物濃度は通常、過酸化水素

が数 ppbv 程度、有機過酸化物は数百 pptv 程度であることから、木質ペレットやバイオディーゼル燃料などのバイオマス燃料の燃焼による過酸化生成が燃料の使用量や燃焼状況によっては大気環境に影響を及ぼす可能性があることが示唆された。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿久津 好明 (AKUTSU, Yoshiaki)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・
准教授

研究者番号： 30175814

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：