

琉球大学学術リポジトリ

バガスの熱分解時発生気体の捕集実験

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2016-11-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 伊藤, 涼, 仲宗根, 桂子, 土岐, 知弘 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/35805

バガスの熱分解時発生気体の捕集実験

伊藤涼*・仲宗根桂子*・土岐知弘**

琉球大学理学部物質地球科学科*

琉球大学理学部海洋自然科学科**

Simple Method of Collecting Pyrolysis Gas from Bagasse

Ryo Itou, Keiko Nakasone, Tomohiro Toki

Abstract

In this letter, we report simple method of collecting generated gas from bagasse during thermal decomposition. DTA analysis of the decomposition indicated dewaters from the bagasse at temperature near 100 °C and thermal decomposition at 364 °C. TG analysis showed the weight loss of 68.3 % around 350 °C. DTG analysis suggested that the loss was due to decompositions of hemicellulose at 309 °C and cellulose at 356 °C. Thermal decomposition of bagasse at 200 – 370 °C produced useful gasses such as H₂, CO, and CH₄ slightly. The amount of char formed by the decomposition was additively reduced by addition of activated clay to the bagasse. These results suggested that bagasse has a new possibility as biomass resources, in order to obtain the useful gasses.

緒言

近年、石油や石炭といった化石燃料の使用により、大気中の CO₂ 増加による地球温暖化や資源の枯渇、大気の汚染といった問題が、大きな注目を集めている。2014 年度の CO₂ 濃度は工業化前の 1750 年頃と比べて 43% 増加している¹⁾。また、化石燃料の中でも石油については可採年数が 30~40 年程と予測されている²⁾。しかしながら、大量消費により消費量は世界的にも増加傾向にあり³⁾、可採年数はこのまま大量消費を続けることで更に短くなり、近い将来、化石燃料が使えなくなることが危惧される。これらのような背景から、代替エネルギーとして環境への負荷が小さい再生可能エネルギーへの関心が高まっている。再生可能エネルギーとして期待されるものには、太陽光、風力などとともに生物由来のバイオマス資源がある。バイオマス資源として利用される

ものには家畜糞尿や建築発生木材、麦わらなど様々なものが存在する⁴⁾。この中でも植物体である木や草などは CO₂ を吸収しながら成長するので、カーボンニュートラルな資源であるといえる。

今回は、バガスのバイオマス資源としての利用価値に着目し、熱分解時における発生ガスを捕集した。バガスとは、サトウキビの製糖時に発生する繊維質の残渣、しぼりかすのことで、沖縄ではその多くが燃料として使用されている。バガスの成分は、セルロースが 40 ~ 60%、リグニンが 15 ~ 20%、ペントサンが 20 ~ 30%、灰分が 1 ~ 3% となっている⁵⁾。主成分であるセルロースの分子式は (C₆H₁₀O₅)_n と表わせ、C, H, O で構成されていることから、エネルギー源として有用な生成ガスである H₂, CO, CH₄ などを発生することが予測される。

そこで木質系バイオマス組成成分の熱分解特性の研究⁶⁾を参考に、自作の捕集装置によって、バガス

の熱分解時発生気体を捕集し、その中にバイオマス資源として有用なものが含まれていることを明らかにすることを目的とし、ガスの捕集・測定実験を行った。

また、その他にも元素分析装置を用いた加熱前試料と加熱後試料に対する CHN 分析値の比較や、あらかじめ効果の期待できる活性白土を触媒として添加し、添加しなかった場合との重量減少率の比較を行った。なお、完全な大気成分の除去は困難であったため、極力大気の混入を抑えた条件下で、ガスの捕集実験を行った。

実験

1 試料

バガスは、製糖時に発生したものであり、糖分等の除去を目的として、30 分間煮沸・洗浄処理を行った。洗浄したものを乾燥させ、加熱時に舞い上がらないよう形状がしっかりしているものを選別し、本実験で使用する試料とした。

2 実験装置の作製

自作の簡易型ガス捕集装置を図 1 に示す。熱源にはヒーターを使用し、炉内部に設置したバガス試料を、保温性を高めるためにアルミホイルで包み、熱分解ガスが放出されるよう隙間を設けた。炉の部分にはアルミ製の漏斗とアルミ製の円筒を耐熱パテ、耐熱性密閉シールで繋げたものを使用した。熱源であるヒーターと炉の間にできる隙間は、耐熱性のアルミテープ、耐熱性パテで塞いだ。炉は直径 5 mm、長さ 30 cm のゴムチューブで、ガラス製のガス捕集容器が固定されているプラスチック製の容器に繋がっている。ゴムチューブの他端に取り付けられた固定具にガス捕集容器を接続した。

このように、作製したガス捕集装置は、試料から熱分解時に発生した気体が、炉内部→ゴムチューブ→ガス捕集容器という流れで捕集できるように構成されている。

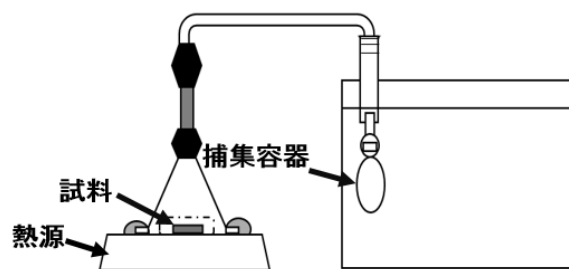


図 1 自作のガス捕集装置

3 熱分析

熱重量測定 (TG) は、示差熱重量同時測定装置、TG/DTA 7300 (SII) を用いて行った。TG の天秤機構には水平差動方式が採用されている。DTA と組み合わせられ、同時にサンプルの熱変化を計測することができる。

測定は窒素雰囲気下で、室温から 450 °C まで、10 °C/min の昇温走査にて行った。試料重量は 4.65 mg であった。

本実験では最も重量変化が大きな温度域を発見し、熱分解が効率よく進む温度域を把握することと、示差熱を測定することにより試料の状態変化を読み取ることが目的とした。

4 ガス捕集方法

前述のガス捕集装置 (図 1) を用いて、ガス捕集実験を行った。バガス試料の重量は 500 mg とした。熱分析の結果をもとに、揮発成分などが発生しており、主成分であるセルロースの熱分解が活発に始まる前であると予測される、室温から 200 °C までの間に発生した気体と、セルロース等の活発な熱分解が起きているとみられる、200 °C から 370 °C の温度域で発生した気体とを捕集した。それぞれの最高温度で 30 分間保持した。温度を保持したのは試料温度をヒーター熱源の温度と等しくするためである。発生した気体は真空引きしたガラス製の捕集容器に捕集した。

なお、2 種類の気体サンプルを用意したのは熱分解の活性を比較するためである。

5 ガスクロ分析

検出器に TCD を備えたガスクロマトグラフ(島津製作所製 GC-8 AIT)を用いて、捕集した気体を分析した。混合気体とキャリアガスの熱伝導度の違いを検出器で検出することにより、各成分の含有される割合を調べ、その中にエネルギー源として期待できる成分がどの程度含まれているのかを調べた。

カラムには、SHINCARBON-ST パックドカラム(信和化学工業製、内径 3 mm、長さ 8 m)を用い、キャリアガスにはアルゴンを用いた。各種ガス濃度は、アルゴンベースで調整した混合ガス(水素 108 ppm、酸素 1030 ppm、窒素 1040 ppm、一酸化炭素 103 ppm、メタン 102 ppm、二酸化炭素 5120 ppm)を標準試料として、検量線を作成して決定した。精度は、水素 4%、酸素 8%、窒素 9%、一酸化炭素 6%、メタン 7%、二酸化炭素 2%であった。

6 元素分析

元素分析装置 JM10 (ジェイ・サイエンス)を用いて、加熱前試料と加熱(370°C)後試料の CHN 比を調べた。装置に入れた試料は燃焼管で燃焼ガスとなり、燃焼管・還元管で酸化・還元され、H・C・N 検出器でそれぞれの濃度が熱伝導度の違いにより検出される。

ここでは、主に加熱前後の試料において、熱分解があまり進んでいないと思われる C と、熱分解が進んでいると思われる H の比率がどの様に変化しているのかを観測することで、バガスの主成分であるセルロース等の熱分解がどの程度進んでいるのかを検討した。

7 触媒添加実験

触媒にはあらかじめ効果の期待できる活性白土(ナカライテスク)を用いた。活性白土は触媒としての性能を向上させるために 1 mol/L の塩酸水溶液に 3 時間浸して吸引濾過した後に、50 °C で乾燥させる前処理を行った。その後、触媒の影響が出やすい

ように粉碎したバガス試料と 1 対 1 の割合で混合させ、室温から 370 °C まで加熱し、30 分間保持させた。これと同様の条件で触媒が無添加であるバガス試料を加熱し、その重量減少率を比較することで、触媒添加の効果について調べた。

実験結果

1 熱分析

図 2 に、バガス試料に対する TG 曲線(上)と DTA 曲線(下)を同時に示す。TG 曲線では、240 °C 付近から熱分解による質量減少が始まり、300 °C 付近を超えると、急激な質量減少を示した。これらの温度域(350 °C 周辺)における質量減少率は、68.3%であった。また、熱分解後に生成されたチャー(炭化残渣)の残存率は、23.5%であった。

一方、DTA 曲線では、364 °C で熱分解に起因する吸熱ピークが観測された。なお、セルロース単体は、熱分解までに融点を持たない。TG 曲線で観測されている、100 °C 以下の緩やかな質量減少は、水分等の蒸発によるものである。

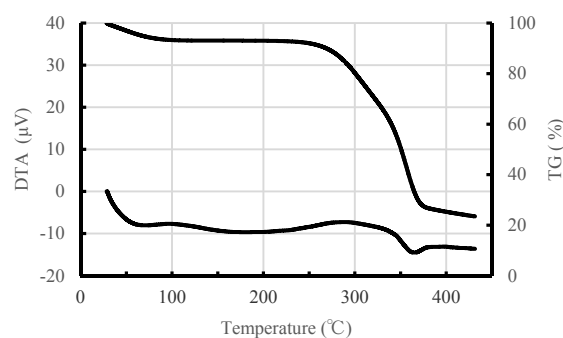


図2 バガス試料の TG 曲線(上)と DTA 曲線(下)

次に、TG 曲線の温度に関する 1 次微分として求める、DTG 曲線を図 3 に示す。309 °C と 356 °C とにピークが見られる。これらの 2 つのピークは、質量減少を起こす反応の速度が極大となる温度を示していることから、熱分解は 2 段階で進行していたと思われる。セルロース単体の熱分解が、300 ~ 350 °C で

起こるので^{6,8)}、356 °Cのピークはセルロース成分によるものである。低温側、309 °Cのブロードなピークは、主としてヘミセルロース（ペントサンを主として含む）成分によるものと思われる。

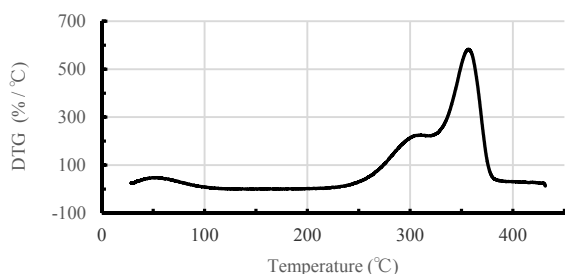


図3 バガス試料のDTG曲線

2 ガスクロ分析結果

熱分解時に捕集した気体に対する分析結果を表1に示す。数値は生データであり、大気文献値⁹⁾も比較のために載せた。水蒸気が多いために、Totalの値は100%とはなっていない。200 °Cと比べると370 °Cでは、H₂、CH₄、CO₂が増えている。このことから、200 °Cよりも370 °Cでは、さらに分解が進んだことが示唆される。なお、セルロースの熱分解は、200 °C以下の低温域でも僅かに進行する¹⁰⁾。

表1 ガスクロ分析結果

捕集温度	H ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	Total (%)
200 °C	0.033	7.5	72.8	1.63	0.03	2.80	84.8
370 °C	0.657	13.3	46.9	1.82	1.76	4.37	68.9
大気		21	78				

ここで、370 °Cでの混合比をH₂の値を1として、多い順に並べると、CO₂(6.7)、CO(2.8)、CH₄(2.7)、H₂(1)となった。また、N₂とO₂の比、N₂/O₂の値は、3.5であった。大気に対する値である、3.7と近いことから、ガス捕集の実験では大気に発生ガスが混合された気体を捕集していたことが推測される。

一方、200 °CでのN₂/O₂の値は、9.7と高い値を示した。炉内部等で、酸化反応が同時に起こっていたことが推測される。ここで窒素が大量に発生する要因は見当たらない。

3 元素分析結果

元素分析の結果を表2に示す。各バガス試料のCに対するHの比率も同時に示す。加熱前の3つの試料に対する比率の平均値は、13.8%と求まった。これはセルロース単体の計算値である13.99%と良い一致を示した。従って、バガス試料に含まれるCとHのモル比は、セルロースとほぼ同じである。

一方、370 °Cで熱処理を行った2つの試料については、比率の平均値が5.8%となり、Hの割合が約58%低下していた。熱分解によりHが気化していたことが推測される。

N成分については、木材の樹皮と同程度の値を示した。Nの存在は、植物体の窒素同化に由来するものである。

表2 元素分析結果

試料	H (%)	C (%)	N (%)	H/C×100 (%)
加熱前	6.30	43.67	0.49	14.4
	5.87	43.38	0.30	13.5
	5.82	42.91	0.16	13.6
加熱後	4.06	67.12	0.59	6.1
	3.67	67.05	0.57	5.5

4 触媒添加実験

触媒添加実験の結果を表3に示す。この結果より、触媒が添加されていない場合の平均重量減少率が約73%であるのに対して、触媒を添加した場合の平均重量減少率は、約85%となった。従って、触媒を添加した場合と無添加の場合とでは、平均重量減少率に約12%の差があり、触媒を添加した場合には無添加の場合に比べ、熱分解がより進んでいること、および熱分解後のチャーの生成量を減少させることが確認できた。

表 3 触媒添加・無添加試料の重量変化

試料名	加熱前重量 (mg)	加熱後重量 (mg)	重量減少率 (%)
触媒無添加	500	130	74
〃	500	137	73
触媒添加	450	71	84
〃	470	66	86

考察

本実験では、バガスの熱分解時に発生する H_2 , CO , CH_4 などのエネルギー源として有効に活用できる気体を、少量ではあるが捕集することができた。しかしながら、炉内部と外界とにある大気の遮断は完全なものとはできなかったため、大気が入り込む余地があり、 CO や CO_2 は真空下で同様の実験を行った場合に比べて多く発生し、また、 H_2 や CH_4 は真空下では、本実験以上の高濃度で発生するものと考えられる。

触媒の添加実験では、触媒の添加・無添加による違いで約 12% の重量減少の差が見られた。このことから、触媒を添加するなどの工夫を加えることで、より効率的に有用な気体を捕集できる実験が行えるのではないかと推測される。

本実験では主にサトウキビの幹の外側に位置する固い部分を試料として用いたが、葉や茎の内部の軟らかい部分など、部位によって発生気体の構成比に差が出るのか、今後更に研究する余地があると考えられる。

エネルギー利用という点に関しては、エネルギー源として注目を集める水素ガスなど有用な気体の捕集が確認できたものの、そのような気体の発生が少量であることから、社会的に大規模なバイオマス資源としての活用には至りにくいと感じた。しかし、小規模である工場内でのエネルギー利用などに関し

ては十分に可能性があり、実現可能であると考えられる。例えば、前述のように現在バガスは主に製糖工場のボイラー燃料として利用されているが、このボイラーの熱を熱源としたときに発生する熱分解気体を捕集できれば、新たなエネルギーを消費することなく利用可能な資源を手に入れることができるのではないだろうか。さらに、熱分解後の残渣であるチャーに関しても、バガス炭 1g で約 5g の水分を保持できるため¹¹⁾、肥料としての利用に有効であるほか、水質浄化、空気の浄化など多岐にわたって利用することができると考えられる。

また、バガスがバイオマス資源として注目されることにより、沖縄県内で減少しているサトウキビの生産量を増加させる一端を担うことができ、重要な基幹産業の衰退にも歯止めがかかることが期待されるといえる。実際に、沖縄県伊江島では高バイオマス量サトウキビを原料としたバイオマスエタノールを作成し、それをガソリンに 3% 混入させ、E3 ガソリンとして自動車用燃料に使用する実証実験が行われている¹²⁾。

結論

自作のガス捕集装置を用いて、バガス試料の熱分解時に発生する気体を捕集した。ガスクロ分析の結果から、少量ではあるが、エネルギー源として利用が可能な成分 (H_2 , CO , CH_4) が含まれていることを確認し、これらの混合比を明らかにした。また、熱分析や元素分析により、バガスの熱分解挙動について調べた。350 °C 周辺で、68.3% の質量減少が観測された。更に、熱分解触媒として、活性白土を添加することで、熱分解後のチャーの生成量を約 12% 抑えられることが分かった。

謝辞

原稿の校閲をして頂いた理学部海洋自然科学科の荻原和仁准教授に感謝を致します。

引用文献

- 1) 気象庁：二酸化炭素濃度の経年変化,
http://ds.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/ghgp/co2_trend.html
- 2) 村上信明：昨日今日いつかくる明日ー読切り「エネルギー・環境」, 現代図書 (2008) ; 松村幸彦：太陽の恵みバイオマス, コロナ社 (2011) ; 西方正司：環境とエネルギー, 数理工学社 (2013).
- 3) 経済産業省資源エネルギー庁：平成 24 年度エネルギーに関する年次報告, エネルギー動向 (2013).
- 4) 九州バイオマスフォーラム：バイオマスの種類, <http://kbf.sub.jp/>
- 5) 柏木豊：バガスからの機能性食物繊維の生産技術, 農業および園芸, **82**(4), 509 (2007).
- 6) 加藤貴史・大原聖美：木質系バイオマス組成成分の熱分解特性, 福岡大学工学集報, **78**, 9 (2006).
- 7) 土岐知弘・本田龍太郎・大嶺一希・角皆潤・小松大祐・佐野有司・高畑直人・木下正高・山城秀之：沖縄本島北部屋我地島沿岸における湧出ガスの起源, 地球化学, **46**, 257 (2012).
- 8) 万木正・岩田ひろ・大熊道男：セルロースの熱分解, 日本化学会誌, **4**, 733 (1974); 平田利美：木材ー木材の熱的特性をさぐるー, 応用熱分析, 日本熱測定学会・応用熱測定研究グループ編, 日刊工業新聞社 (1996).
- 9) 理科年表, 平成 23 年, 国立天文台編, 丸善 (株) (2010).
- 10) 河本晴雄：セルロースの熱分解反応と分子機構, 木材学会誌, **61**(1), 1 (2015).
- 11) 上野正実：さとうきびのバイオマス利用による産業構造の強化と環境保全, 畜産産業振興機構, (2004).
https://sugar.alic.go.jp/japan/view/jv_0411a.htm
- 12) 小原聡：高バイオマス量サトウキビを用いたバイオエタノール生産ー沖縄県伊江島における実証実験ー, 特産種苗, **12**, 134 (2011).