

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第31号

昭和58年3月

目 次

— 総説 —

界面の振動スペクトルの測定……………日野雅夫……………(1)

オゾンの細胞および細胞構成物に及ぼす影響……………神力就子……………(15)

— 報文 —

木材熱分解の基礎的研究……………三浦正勝, 西崎寛樹, 田中龍太郎, 夜久富美子……………(23)

熱天秤による北海道産木材の熱分解特性……………野田良男, 石橋一二……………(35)

静水圧下(700~2900 kg/cm²)における石炭系アスファルテンの熱的処理に関する研究
……………中田善徳, 吉田諒一, 奥谷 猛, 上田 成, 小平紘平, 前河涌典, 吉田雄次……………(47)

加圧型気泡塔における気泡特性……………井戸川 清, 池田光二……………(55)

脈動流動層における粒子の飛び出し……………福田隆至, 細田英雄……………(61)

— 技術報告 —

汚泥の乾燥方法と熱分解性……………野田良男……………(67)

弱粘結炭の流動乾留……………細田英雄, 新川一彦……………(69)

工業技術院

北海道工業開発試験所

界面の振動スペクトルの測定

日野雅夫

1. はじめに

最近の AES, XPS, UPS, SIMS など電子分光法による表面分析研究には、目を見はるものがある。赤外分光など、この方面での従来からの分析手法が忘れられたかの感さえいだかせられる。

周知のように、赤外分光法は表面の研究に応用された分光法のうちで最も古い歴史を持つものである。AES などが原子レベルでの情報を与えるのに対して、赤外吸収を含めた振動スペクトルは分子、ないしは化学結合レベルでの情報を与えるものであり、表面化学種の状態分析に極めて有効な手法である。この意味で、その重要性は今日においても何ら変わりはない。

今日、表面ないしは界面の振動スペクトル測定法としては、赤外分光、中でも透過吸収法が最も一般的に用いられる。これは、分光器さえあればあとは手製のセルでも手軽に測定できるからであろうが、この手法には明らかな限界がある。つまり、後述するように、この手法には本質的な問題としての多くの難点があり、どんな系でも測定できるものでは基よりない。

我々の研究グループでは、これまで赤外による表面種分析法の研究を実施してきたが、表面種スペクトルの解析法の研究であったので、対象は測定できるものだけを選べばそれでよかった。しかし最近、研究テーマの変更により何でも測定しなければならない必要に迫られた。そこで、どのような目的で、どのような系を測定するには、どのような手法が良いのか、それらがどこまで可能になっているのか、最近の到達点を中心に調べてみた。

赤外分光にこだわらずに振動スペクトルの見方をすれば、赤外反射法など従来からの手法の他、ラマン分光、電子分光法など最近の界面測定法の開発・進歩には AES などのそれに劣らぬ目ざましいものがある。文献の項に記したように、各手法

については新しく総括されているものも多いが、多少とも界面・表面に関連ある研究に携わる多くの研究者にとって、詳細はともかく、これら界面の振動スペクトル測定法の全般について、それぞれの筋と特徴点を把握しておくこともまた有意義と考える。

書き方としては、先にも述べたように赤外透過法はよく普及している(基本的には、一般分析法としての赤外透過吸収法と何ら変わりはない)うえに、この手法による界面測定には FTIR の開発による感度の 1~2 桁の向上と、差スペクトルの測定が可能になったことにより吸収帯が見やすくなった以外、この 20 年間、進歩が見られない(これは先にも述べたように、この手法が持つ欠点の本質的なものだからである)。そこで、赤外透過法における問題点をまず示し、この問題点が他の手法によってどのように解決できるかという観点から、それぞれの方法の概要と特徴を述べていくことにする。

2. 赤外透過吸収法における問題点

界面の研究に赤外分光法が用いられるようになって既に久しい。界面、すなわち気~固、液~固、液~液などの境界面に関する研究は、古来、熱力学に基礎をおいた手法により発達してきたが、第 2 次大戦後、物理学的諸測定機器が急速に開発、普及されると、それらの手法が界面の研究にも採り入れられるようになった。中でも、赤外吸収スペクトル法は、特に気~固界面の分子構造論的研究に最も適した手法の一つでもあり、その応用研究は急速な発展を見た。現在、その研究成果はぼう大な数に及び、Hair[15]、Little[14]による成書などにまとめられている。

しかしながら、赤外吸収スペクトル法は界面研究に決して万能ではなく、測定技術上の問題においても数々の難点を抱えている。特に、今日その

(2)

測定手法としては実験的に簡便なこと、適用範囲が他の方法に較べて広いこと、更には歴史的にも古いためよく普及していることなどから、一般的には透過法による吸収スペクトルの測定が行われているが、この方法にも多くの難点があり、その適用範囲はむしろ非常に限られている。

これらの難点を列挙すると、1) 先づ、金属酸化物などの場合の強大なバックグラウンドによる遮蔽の問題がある。多くの金属酸化物は、ほぼ 1200 cm^{-1} 以降に M-O 結合の振動による吸収を示す。透過法による場合、吸着媒試料は粉体のままでは実験的に困難であるため、self supporting disc と呼ばれる錠剤の形で用いる必要があるが、この錠剤は表面積、成形性などとの関連で通常 0.1 mm 以上の厚さが必要となる。そのため、吸着媒自身による吸収は極めて強いものとなり、 1200 cm^{-1} 程度以降の領域は全く光を通さなくなるのが常である。従って、吸着体によるその領域のスペクトルは通常は観測できない。同様な理由から、金属等へのコーティング膜、高分子バルクの表面などの測定も不可能である。2) この錠剤は、実験に充分耐えられる機械的強度を持つ必要があるが、多くの吸着剤、触媒はこの条件を満足できない。3) この錠剤は粉末を圧縮して作るわけであるが、その粉末は光の散乱による透過率の減少を抑えるために極めて微小な粒径のものを用いねばならない。光の散乱強度(s)と粒子直径(d)、光の波長(λ)との間に $S \propto d^3/\lambda^4$ [15, p. 50]の関係が示されているように、短波長ほど散乱は大きく透過性は悪くなる。 $4000\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ の領域のスペクトルを鮮明に得るためには、直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒型のものを用いねばならない。また、大粒子の若干の混入でも透明度は著しく阻害される。4) 測定セルの窓板には赤外線に透明な材質が要求されるので、KBr, NaCl など若干の材質に限られる。これらの材質は、水その他多くの化学薬品と相互作用があり、また昇華温度が低いなど耐熱性も不良であり、更には、そのはりにつけに何らかの接着剤を必要とするなどの事情から、in situ の処理が必ずしも充分には行えない。5) 水溶液の研究は界面化学における一つの重要な部門であるが、水の赤外吸収は著しく強度が強いため、透過法によってはその界面の測定は殆ど不可能である。6) 活性炭などの黒色粉体はもとより、酸化鉄など一般に着色した吸着媒、触媒は赤外の全領域にわたって透過性が極めて悪く、そ

の吸着系の測定は非常に困難である。7) 触媒表面の研究などに、しばしば高温状態での測定が要求されるが、試料温度が上ると試料からの赤外線の発光が起き、吸収スペクトル測定の妨害となる。8) 金属表面の測定は金属粉だけでは全く光を通さないため、シリカ粉末その他に分散させた状態で測定されるが、金属表面状態へ担体の影響が加えられる。言い換えれば、well defined surface の測定は不可能である。9) 粉体などの表面はランダム方向を向いているため、表面種、吸着膜などの配向性に関する情報が得られない。

以上のことから、透過法赤外吸収で測定できる対象は非常に限られたものであること、また測定には、しばしば技術的困難が伴うことが分る。

一方、赤外スペクトルの測定法は前述したように一般的には上記の透過法が用いられているが、これに限られるものではなく、この他に種々の方法が知られており、また、現時点においてもその開発進歩は著しい。赤外スペクトル測定法としては、全反射減衰法(ATR)、拡散反射法(DR)、高感度反射法(RAS)などがあげられる。また、原理的には赤外スペクトルではないが同じく分子の振動スペクトルを得る方法として、ラマン分光法、特に最近発達してきた共鳴ラマン分光法、あるいは同じく最近急速に開発されつつある電子エネルギー損失分光法(EELS)がある。またラマン分光法において、金属表面などへの吸着体の測定において異常にスペクトル強度が大きくなる現象(SERS)が最近発見され、その現象の本質の究明を主目的として精力的な研究が行われている。

これらの方法は、それぞれスペクトルの測定法、あるいは発生機構が赤外透過吸収法とは異なっているために、現象面、実験面で違った特徴を持つことになる。その結果、先に述べた赤外透過吸収法における様々な難点がそれらの方法を適切に選ぶことによって解決され、多くの系の界面振動スペクトルの測定が可能になってきた。以下に、これらの方法の概要を述べ、代表的な応用例を示しながらそれぞれの特徴を示して行くことにする。

3. 赤外高感度反射法 (IR-RAS, Infrared Reflection-Absorption Spectrometry)

先に述べたように、透過法赤外スペクトルによる場合、所謂 well defined surface の測定は不可能である。金属表面吸着の測定などの場合、通常

はシリカその他の担体へ微粒子金属を分散させる手法がとられるが、それから得られる知見は金属粒子表面の平均的な性質についてのものであり、一方粒子径あるいは担体の相異などによって金属粒子は、必ずしも同一の性質を示さない事実が良く知られている。このような理由から、単結晶表面などの測定が望まれるが、最近その方法として2, 3の手法が可能となってきた。その1つは、ここに述べる赤外高感度反射法(IR-RAS)であり、他の1つは次項に述べる電子エネルギー損失分光法(EELS)であり、残りは最後に触れる金属表面でのラマンの異常散乱現象(SERS)を利用する方法である。

IR-RASは、反射法の1つであるが、単結晶金属などの表面に形成された薄膜あるいは吸着層などの媒質IIへ、気相などの媒質I側から高入射角で偏光を入射し、その反射光を測定するもので、 90° に近い高入射角と、照射光として入射面に平行な偏光を用いることを特徴とする。このような条件により感度は著しく増大し、同時に表面における分子配向についての知見が得られる。この理由は、その光吸収の機構から理解される。つまり、この場合の光の吸収は透過法による吸収スペクトルとは異なり媒質II中に生じる定常波と物質との相互作用によって生じるのであり、この定常波の振巾が大きいほど吸収感度は上がる。今、光を入射面に垂直な偏光と、平行な偏光に分けて考えると、前者による反射光は位相が π だけずれるので、定常波振巾は0となり吸収は観測されない。後者による場合は、入射角の変化に従って位相差は0から π の間で変化する。従って、適当な入射角のとき最大の定常波振巾が得られることになる。Greenler[1], 末高[2]らは、入射角が $\varphi=60\sim 88^\circ$ の時に振巾が最大になることを示している。また、分子の振動による双極子モーメントの変化の方向と光の電場の方向が一致した時に光吸収が起きるので、この方法によって分子配向についての知見が得られることも理解される。

この方法は、1959年 Francisら[3]によって、その基礎的な手法が確立され、その後 Greenler[1], 末高ら[2, 5, 6]によって発展を見たものである。初期においては、有機酸などの薄膜の測定がその主な研究対象であった。Francisらによるステアリン酸塩の単分子膜の測定[3], 末高らによるインコロイおよびNi上のマレイン酸薄膜[5],

チオ尿素薄膜[6], LejaらによるCu及びPbS上へのキサントゲン酸の溶液からの吸着[7, 8]などの測定例があげられる。その後、電算機との結合などによる感度の上昇[4]により、現在では金属単結晶上のガス吸着種の明確なスペクトルの測定が可能となり、well defined surfaceの数少ない測定法の1つとして注目されている。

金属表面へのガス吸着測定としては、多結晶Ni[9], Pd[10], W[11], Ir[51]上へのCO吸着、あるいは単結晶Cu[12, 48], Pt[13, 49]Ni[50]上の吸着COなどCOを扱った研究が多く見られる。この理由は、Fischer-Tropsch合成との関連からであることは言うに及ばないが、その他の理由としては、これまで透過法によってCO吸着が詳しく調べられている[14]こと、あるいはCOは吸光係数が大きく測定しやすいためであろう。また、末高、伊藤ら[16]は、これらの研究を基にNi, Cu表面でのギ酸の分解反応を調べている。

Pritchardら[12]は、Cu単結晶の各面への吸着COが異なった波数を与えることに基づいて、多結晶Cuフィルムでは主に(211)(311)面が表面にでていること、また、金属酸化物に分散させたCu粒子は担体酸化物の種類に依存して互いに異なった結晶面を露出しているというきわめて興味深い事実を明らかにした。

最近、末高ら[17, 18]はNOの除去触媒活性との関連から、石英、Mica、NaClなどの平滑な表面と若干、粗さを持たせた面上に蒸着したNi, Pd薄膜へのNO吸着の測定を行ない、その吸着種及び配向性を明らかにした。すなわち、測定の結果Ni, Pd共に $1860, 1805, 1750\text{ cm}^{-1}$ に吸収帯が認められ 1860 と 1750 cm^{-1} が、それぞれ吸着種 $(\text{NO})_2$ の対称と逆対称伸縮によるもの、 1805 cm^{-1} はモノマーNO吸着種によるものと帰属した。 $(\text{NO})_2$ による2本の吸収はKuglerら[19]がシリカに分散したchromiaについて、透過法によって測定したNO吸着種と同一の波数を示した。しかし、この2本の吸収の相対強度比には明確な相違が認められ、蒸着膜の場合では逆対称伸縮(1750 cm^{-1})が対称伸縮(1860 cm^{-1})より著しく弱かった。仮に $(\text{NO})_2$ がその分子面を蒸着平面に対して垂直な方向に向け、2個のN原子で金属と結合を作って配位しているものとする、対称伸縮ではその双極子モーメントの変化は平面に対して垂直な成分だけを持ち、一方、逆対称伸縮では平行な成分のみを持つ

(4)

ことになる。このことから、彼らは $(\text{NO})_2$ がこのような型で金属面に吸着していることを明らかにした。

4. 電子エネルギー損失分光法(EELS, Electron Energy Loss Spectrometry)

この方法は1967年、PropstとPiper[52]によって始めて測定例が発表され、その後彼ら並びにIbachらによって技術上の改良、理論的考察が推められて1970年頃から、前述したRASと並ぶwell defined surface上の吸着種の測定法として急速に発展してきた。

EELSは、電子分光法の一つであって、モノクロメーターによりエネルギーを数eVに揃えた低速電子線を作り、これを試料に照射してその反射電子線を電圧スキャン方式のアナライザーを通して分光測定する。この反射電子線は試料表面で表面種の振動励起エネルギー分だけ失われるので、振動スペクトルが得られることになる。Ibach[53]らによれば、このスペクトルの選択率はRASと同一であり、またbandの絶対強度も良い対応を示す。従って、この方法から得られる情報は基本的にはRASによるものと同一と考えて良い。つまり、鏡面平面上の吸着種について配向性まで含めた知見が得られる。

EELSの特徴をRASと比較すると次のようなことがあげられる。1)感度が高い。検知器として電子倍增管を使用するため感度は著しく優れており、RASの $10\sim 10^2$ 倍高く、表面被覆率 $10^{-2}\sim 10^{-3}$ での測定が可能である。2)しかも、RASは低波数領域では著しく感度が低下するが、EELSでは $4000\sim 200\text{cm}^{-1}$ の全域にわたって高感度である。このため例えば金属-炭素、金属-酸素の伸縮振動などの測定が可能であり、解離吸着の直接的確認などに有効である。Ibachら[54, 55]はPt(111)面上の吸着COを種々の吸着率、温度で測定し on top 型の νCO (νCO , 2110cm^{-1} ; $\nu\text{Pt-C}$, 480cm^{-1}) と bridge 型の $>\text{CO}$ (νCO , 1870cm^{-1} ; $\nu\text{Pt-C}$, 350cm^{-1}) の2種類の吸着型があることを直接的に明らかにした。また彼らは、WへのCO吸着[56]において $\nu\text{W-O}$ (620cm^{-1}) 及び $\nu\text{W-C}$ (540cm^{-1}) の出現を確認し、この結果からCOが解離吸着する事実を確認している。3)分解能は現在のところあまり良くなく、 7meV (約 50cm^{-1})程度に過ぎない。これは、RASに比べて $10\sim 100$ 分の1である。4)RASでは高真空から高圧下にわたる範囲

で測定可能であるが、EELSでは電子線を用いるため高真空(10^{-6} torr以下)下での測定に限られる。従って、触媒の研究などの場合の実際的な反応条件下での測定はできない。

次に、透過法赤外吸収法と比較すると、(これに関してはRASの場合も同一であるが)鏡面反射法であるため透過法では得られない偏光測定による知見が得られることは既に述べたが、このことは反面、demeritでもあって粉体表面の測定ができないことになる。そのため、不均一系触媒、吸着媒などの表面種の測定はできず、これらに関する実際的分野での研究には直接的には利用できない。このような問題を取り扱う場合には何らかの工夫が必要となるが、モデル触媒を作って測定することが試みられている。Duboisら[57]は Al_2O_3 担持Rh触媒のモデルとして、Pt上にAlを蒸着し、それを酸化して Al_2O_3 とした後Rhをその上に蒸着したものを作り、吸着COのスペクトルを測定している。その結果、分解能はともかく Al_2O_3 担持Rh触媒を用いた透過法赤外によるスペクトルと良い対応を示した。

また、金属単結晶表面吸着種のEELSによる測定結果と、同じ金属の担持系を透過法赤外で測定した結果には、band波数の不一致が見られる場合がある[58]。この現象は両者の金属の配位数の違い、あるいは露出結晶面の違いなどによるものと考えられている。

EELSによるこれまでの測定はRASと同様にCO、 H_2 、NOの吸着に関するものが多いが、最近アセチレン[103]エチレン[59]吸着の測定例も報告されている。Bertoliniら[60]はNiへのCO吸着を測定し、またDuboisら[61]は、Rh(111)について、Wendelkenら[62]はCu(110)についてCO吸着を測定しているが、いずれの場合も先述したPt(111)の場合と同じように on-top 型、bridge 型の吸着種が確認されている。Hoら[58]はWの(100)、(110)、(111)面上の水素吸着を測定し、結晶面の違い、吸着率の違いにより異なった吸着型をとることを見出している。Ibachら[63]はpt(111)上のNOを測定し、末高ら[17, 18]のNi、PdについてのRASによる結果と同じく、NO、 $(\text{NO})_2$ の吸着種を確認し、更に、吸着率の大きなきに $(\text{NO})_2$ が多いこと、また、吸着NOと $(\text{NO})_2$ は可逆的に変化することを明らかにしている。

5. 全反射減衰法 (ATR, Attenuated Total Reflection)

高屈折率媒質 A と低屈折率媒質 B を密着させ、A 側から光を入射するとその一部は B へ透過し、残りは境界面で反射する。入射角を次第に大きくして行き臨界角を越えると、入射光は全反射する。このとき A に赤外線に透明な材質を、入射光として赤外線を用い、反射光を分光測定すると、物質 B の赤外吸収スペクトルに良く似たスペクトルが得られる。これが ATR スペクトルである。この方法は古く Harrick[26]、Fahrenfort[27]らによって考案されて以来、透過法では測定できない特殊な対象物質に有効な方法として発達し広く応用されてきている[28]。

この方法によって、吸収スペクトルに似たスペクトルが得られる理由は、次のようにして理解される。Simon[29]は、上述した系における反射率 (R)、両媒質の相対屈折率 (n) 及び B の光学定数 (k) (Lambert の法則における吸光係数を α としたとき、 $k = \alpha \lambda / 4 \pi n$, 但し λ は波長) との関係を示しているが、その結果によると $n \lesssim 1$, $k = 0 \sim 0.2$ の時入射角 θ のある領域において R は k の変化に鋭敏に対応し、k が大きな程 R は小さくなり、同時に $k = 0$ で 100% を示す領域がある。この θ は $k = 0$, つまり吸収を示さない波長の光についての臨界角より若干大きめの領域である。従って、上述したように赤外透明な高屈折率媒質に試料を密着させ、臨界角よりわずかに大きめの入射角で赤外線を入射し、反射光を分光測定すると、試料が持つ吸収帯の波数位置では吸光係数に応じて反射光量が減少し、結果として透過法によるスペクトルと良く似たスペクトルが得られる。

両スペクトルが必ずしも同一にならない原因は両者のスペクトルの発生機構が異なるためであるが、その結果 ATR スペクトルは次の特性を示すことになる。1) バンドの形状とピーク位置の若干のずれ。一般に透過法によるバンドに比べてピーク位置は若干長波長側にずれ、また形状は長波長側が十分な反射率を示さないためにバンドの裾がつぶれた形になりやすい。これは屈折率の異常分散によるものであって入射角が臨界角に近い程この傾向は著しい。2) 吸収強度は入射光の反射面下の浸透深さに依存するが、この深さは波長が長いほど深いので、長波長領域のバンド程強度が強くなる。

実験的には、高屈折率物質として、KRS-5, KRS-6, AgCl, Ge, Si など $n = 2 \sim 4$ の結晶が用いられ、試料はこれらの結晶面に光学的に密着させる必要がある。密着性が不良な場合は両者の間に屈折率が大きくても透明な液体、例えば CS_2 , CCl_4 などを挟む方法がとられる。液体の測定も勿論であるが粉体をそのまま測ることもできる。なお、感度をあげるため通常は多重反射法が用いられる。

上述から分かるように、ATR スペクトルは媒質 A, B の界面で発生するので試料 B の表面状態を反映することになる。この方法の基本的な特徴の 1 つはこの点にあり、その第 2 は平面反射であるので偏光測定が可能なことである。この故に次に示す種々の応用が可能となる。すなわち、種々の基材への塗装膜、コーティング膜の分析、それらの分子配向の研究、単結晶物質の分光研究、高分子材料などの表面状態の測定などである。これらは、いずれも透過法によっては測定不可能な対象である。

これらについての若干の具体例を次に述べる。紙、繊維、金属などへのコーティング、塗装は広範な分野で実用されているが、これら表面膜の分析はかつてはきわめて困難な問題であった。この難問は ATR によって見事に解決されたと言えよう。古く、Deley ら[30]は多くの染料、顔料、高分子物質で表面処理した紙の ATR スペクトルを測定し、その有効性を示した。繊維の例も多いが、例えばフェニルカルベトキシビニルをコートした綿のスペクトルが Hermann[31]によって報告されている。彼はまた、鋼板上へコートしたアマニ油の ATR を測定し、その電着機構を考察しているが、電着ポリマー膜生成の前に先ず低分子量の有機酸が電着する事実が明らかにされた[31]。このような系のスペクトルには、時として基質によるバンドも混入してくるのでこれを分離する必要が生じる。コーティングしていない基材を補償光側に挿入して相殺できる場合もあるが常に可能とは限らず、またコートした場合と未処理の場合の基材表面状態は同一とは限らない。松井ら[32]は、2 種類の入射角度で測定 (2 種類の浸入深さのスペクトルが得られる) したバンドの相対強度変化から両者を区別し、それぞれの係数を求めて電算機により差引く方法を検討している。Ge 単結晶表面への脂肪酸エステルの吸着が Sharpe[33]によって詳しく研究されている。厚い吸着膜と数分子層程度の薄い吸着

膜の間には明らかにスペクトルの相違が見られ、またスペクトルの経時変化も明確に認められている。この結果から吸着膜における分子の配向、Ge表面との相互作用(塩の生成)が明らかにされた。

ATR法は、技術的な制約から金属酸化物等へのガス吸着の測定には得策ではないと考えられ、事実その応用例も見られないようであるが、特殊な例として、高屈折率結晶そのものの表面への水素吸着を測定した例が知られている。Becker[34]は結晶にSiを用い、系中でAr⁺でスパッタして清浄な表面を作り水素吸着を行った。また、H⁺で直接スパッタも行ったが両者で同一のスペクトルが観測され、Si-H基が形成されていることが確認された。このバンドはAr⁺でスパッタすると減少して行くが、この時波数シフトが見られ、表面層の上部、内部にあるSi-H基の違いと説明された。

単結晶の赤外スペクトル、特に偏光スペクトルはその構造解析に有効である。この測定を透過法で行なう場合、ミクロン・オーダーの薄い単結晶が必要であるがその作成はきわめて困難である。この場合もATRが有効である。山田らはナフタリン[35]ペンタエリストール[36]などの偏光ATR測定を行なってその有効性を示した。

ATRはまた、最近液晶の研究にも偉力を発揮している。液晶は近年急速に用途開発が進み広範に用いられているが、固体と接した状態で用いられる場合が多い。その際、固体との相互作用は液晶の分子配向、従って光学的電気的性質に影響を与える。また、電極近くのその分子配向の状態についてもこれまで適当な観測の手法がなかった。八田らはこの系の測定と解析にATRが有効であることを示し、N-(p-methoxy benzylidene)-p'-butylaniline[38,39] N-(p-ethoxy-benzylidene)-p'-cyanolaniline [40]などの状態について一連の報告を行っている。

6. 拡散反射赤外分光法 (DR-IR, Diffuse Reflectance Infrared Spectrometry)

これまで述べてきた反射法は、鏡面での反射、いわゆる正反射光を測定するものであるが、反射法にはもう一種、拡散反射法と呼ばれる方法がある。この方法な、粉末試料あるいはKBr, Siなどの赤外透明な材質の粉末と混合した粉体試料に赤外線照射し、その拡散反射光を測定するもので

ある。照射光は試料層の内部、数mmの深さにまでもぐり込み、内部で透過吸収、拡散反射を複雑にくり返した後層外へ散乱光として出てくる。測定される光は、さらにこれに試料層表面での正反射光が加わったものである。この正反射光と拡散反射光のスペクトルへの寄与の割合は、試料の粒子径、並びに吸光係数、従って波長によって異なり、また光のもぐり込みの深さも両者の影響を受ける。従って、スペクトルのパターンは粒子径、試料濃度などの違いにより著しく変化し、また定量性も不良である。一般的に同じ試料の透過法によるスペクトルとも相当に異なったパターンものとなる。上述したことから、このスペクトル発生機構はきわめて複雑なことが想像されるが、間宮[79]によれば、KubelkaとMunk[80]によってその基本的な理論は確立されているが、実際のスペクトルを完全に説明し得る一般的理論は無いとされている。

しかしながら、一般的傾向としては次のようなことが経験的に明らかにされている。1)基本的には吸収スペクトルである。2)良いスペクトルを得るには粉末試料粒径は測定波長と同程度が良い。3)平均粒子径が大きくとも、2)の程度の粒子が20~30%混在していれば、2)の場合とほぼ同一の良好なスペクトルが得られる。4)吸光係数の大きな試料は%オーダーに希釈する必要がある。5)倍音、結合音など一般的に強度の弱い吸収ほどその波長の光のもぐり込み深さが大きくなるため、強い吸収帯として観測される。つまり、一連の吸収帯の強度が平均化される。

界面の測定の観点から見た場合、上記3)、5)の特性も透過法に比べて有利であるが、粉末試料を成型する必要のないことは、きわめて重要な特性と考えられる。何故ならば触媒、吸着剤などの研究には粉体をそのまま測定する必要があるにもかかわらず、透過法による場合成型が容易な粉体試料はそれ程多くはなく、また、3~5の項に示した反射法は粉体に適用できないからである。

しかしながら、吸着系への本法の適用は古く、Blevinら[81]、Kortümら[82]によるアルミナへのエチレン吸着、シリカアルミナへのHCN吸着、あるいは竹沢、宮原、豊島ら[96]によるマグネシア~水系の測定など若干の試みがあるのみで、その後殆んど見られなかった。この原因は本法の低感度性によるものと考えられる。低感度の原因と

しては、1つには散乱光強度そのものが弱いこと、第2に散乱光強度をあげるため強力な光源を試料に集光照射すると試料温度が上昇し(150°C程度)試料からの発光現象が起き、これが吸収強度を弱めるためと考えられる。

この欠点を除去する方法として、最近2つの手法が開発された。その1つは村上らによるエミッションレス拡散反射法であり、他は Fuller らによる FTIR (フーリエ変換赤外分光器) との併用である。村上らは従来の拡散反射装置に改良を加え [83], 試料と光源の間にチョッパーを取り付け、その周期と検知器を同調させ、エミッションを試料側と補償側とで相殺することによって試料からの発光による妨害を除去することに成功した。試料を 290°C に加熱してもその発光は全く検知されず、吸着種の良好なスペクトルが得られている。その後、拡散反射スペクトル強度の定量性を検討 [84] したうえで、130°C 及び 290°C におけるアルミナ上の吸着エタノールの測定を行い、[85, 87] エチルアルコール、アセテートの2種類の吸着種を認めたが、アルコール脱水反応の中間体は前者であるとしている。Fuller ら [86] は FTIR の高感度性を利用し、試料の散乱励起光源は特に設けずに、分光器光源からの干渉光を直接試料に直径 10 mm 程度に集光照射して非常に鮮明なスペクトルを得ている。この場合、照射光は弱いので試料は特に昇温しないものと考えられている。しかし、仮に試料が高温になっても FTIR では干渉光しか検知されないため、試料からの発光は測定に影響を与えない。この点は村上らによる方式でも同様であるが、高温状態における粉体などの表面の測定が可能であることを意味し、不均一系触媒における反応過程その他の研究に大きな潜在能力を持つものと考えられる。

7. ラマン分光法 (Raman Spectrometry)

分子の振動スペクトルを得る方法として、赤外分光法と並び良く知られた方法にラマン分光法がある。ラマン分光法は、励起光源として可視領域の単色光 (ν_0) を用い、これを試料に照射して得られる散乱光 ($\nu_0 \pm \nu_i$) を分光して分子振動数に相当する ν_i を測定する方法である。通常は散乱光のうち強度の強いストークス線 ($\nu_0 - \nu_i$) が測定される。この ν_i は赤外分光法で観測される振動と必ずしも同一ではない。すなわち、分子は数多くの固有振動

数 $\nu_i = \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_m$ を示し、このうちの一部は赤外スペクトルあるいはラマンバンドとして観測されるが、両者は必ずしも同一ではなく、また両スペクトルにおける各バンド間の相対的な強度比も通常は異なってくる。つまり、両者における選択率、遷移確率などが異なっている訳であるが、これは赤外スペクトルでの光の吸収機構とラマンでの光の散乱機構の相違に基づくものである。

この根本的な相違のため、両者間にはその他にも現象面、並びに実験面での数々の違いが生じてくる。界面のスペクトル測定の観点から比較した場合、後述するように測定対象の種類によってそれぞれに有利、不利な場合が生じてき、赤外吸収法では測定できない多くの系の測定が可能になる。

界面のラマン測定が初めて試みられたのは、かなり古いことである。しかし、かつてのラマン分光器の最大弱点である低感度性のために見るべき成果は上がらなかった。1967年頃から、レーザー光がラマン光源として実用化されると、ラマン分光法のこの方面への応用が Hendra, Kagel, Turkevich, Angell, Sheppard, Yamada らによって精力的に推進されるに至った。

しかしながら、レーザーラマンによってもなお、表面の測定には数百 m^2/g 程度の大きな比表面積と、モノレイヤー程度の吸着量を必要とする。表面の研究で大きな関心を持たれる対象の1つである触媒反応と吸着種との関連の研究には、吸着率が通常 10^{-2} 以下と考えられる反応中間体の測定がしばしば要求される。飛躍的な感度の向上が必要とされるわけである。この問題を打解する方法として、最近共鳴ラマン効果や、SERS と呼ばれる現象の利用がとみに盛んになってきた [24, 92]。これらについては別項で述べる。

ラマン分光法の利点を、先に2で述べた赤外透過法における諸難点との比較を中心に列挙すると次のようである。1) ラマンスペクトルでは M-O 結合によるバンド強度は非常に弱く、従ってバックグラウンドによる阻害を事実上受けずに、吸着種の $4000 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ 領域の測定が可能である。例えば、山田らによるシリカゲル上の吸着ヨウ素 [44], ピリジン [68], Tam らによる A 型ゼオライト上へのアセチレン吸着 [69], X 型ゼオライト上へのアセチレン及びジメチルアセチレン吸着 [70], 同じく X 型ゼオライトへのピラジン吸着 [71], Egerton ら [72] および Hendra ら [73] による γ -アルミナへ

(8)

のピリジン吸着の測定など多くの測定結果にその事例を見ることができる。2) 試料形態は、粉体、板状、錠剤などの多様な形で何ら問題なく測定できる。3) 粉体粒子径を極度に小さくする必要はなく、数十メッシュ程度の粉体で十分なスペクトルが得られる。4) 励起光、散乱光は共に可視光線であるので、通常の透明な材質つまり、ガラス、石英、プラスチックなどの多くの材質を測定用セルなどに使える。従って in situ 処理にも有利である。5) 水によるバンドは比較的弱く、水溶液界面の測定[25]が可能である。その他、例えば等核2原子分子の振動など、本来赤外では不活性な振動がラマンでは観測できる。また、例えばシリカへの極性物質の吸着などの場合、赤外法では水素結合した OH 基が巾の広い強大な吸収を示して吸着種スペクトルの観測を妨害するが、ラマンではこの OH バンドは殆んど現われない[20]ことも知られている。

以上、赤外透過法に比べて有利な点が非常に多く、赤外では不可能な多くの系の測定に適用できることが分かる。しかしながら当然欠点もあり、その最大の難点は先にも述べたように感度があまり高くないことである。その解決策としては反復測定と電算機の利用、共鳴ラマン法の利用が最近急激に盛んになってきた[24]。また、きわめて高感度な SERS と呼ばれる現象が発見[65]され、その現象の本質の究明が多くの研究者によって進められている[64]。第2の難点は試料から発散される蛍光の問題である。多くの場合、測定波長領域の全域にわたる強い蛍光が試料から発光し、表面種のスペクトル測定の妨害となる。その原因は不純物として含まれる炭化水素によるものとされ、酸素中での加熱処理[21]、過酸化水素処理[20]などによって實際上、問題にならない程度にまで除去できるようになった。しかし、不純物としての遷移金属イオンに起因する場合も[41]あると言われる。種々の原因に対応できる蛍光除去方策として CARS の利用[22]、パルスレーザーの利用[23,66]などが検討されている。

8. 共鳴ラマン分光法 (Resonance Raman Spectrometry)

ラマン効果には、共鳴ラマン効果と呼ばれる現象があり、高感度であることから近年吸着系の測定に利用されている。共鳴ラマン効果とは、測定

試料が励起光源と近接した波長の吸収を持つ場合、ラマン散乱光が異常に強くなる[42]現象であって、通常ラマンの $10^5 \sim 10^6$ 倍にも及ぶ場合があるとされている。この感度は、例えば Yamada ら[43]が、バイコールガラスに吸着した1・1ジフェニルエチレンの系で、 $\theta < 10^{-3}$ と推測されるカルボニウムイオンの生成を明確に確認しているように、固体触媒反応における反応中間体の検出に充分に対応できるものである。

この効果によるスペクトルのその他の特徴として、ラマン偏光解消度が異常をきたす、倍音や結合音が現われやすいなどがある。従って、測定結果の解析にはこれらの点に留意する必要がある。また、上述したように共鳴を起こす物質は固有の吸収波長を持つものに限られる点は欠点でもあるが、同時に利用の仕方によっては長所でもあり、複雑な系から選択的に特定の物質だけのスペクトルを得ることができることになる。共鳴効果は全ての振動型に一樣に起こるわけではなく、一般的には全対称振動によるラマン線が共鳴を受けやすいとされているが、必ずしもそうではない場合もあり、その効果には少なくとも2種類の機構が関与しているものと考えられている[42]。

この方法の問題点としては先ず、試料が持つ吸収波長の近辺の波長光を励起光源として用いる必要があるが、今のところ、レーザー光源はそれほど多くはなく、この面からの制約がでてくる。現在、最も一般的な光源は Ar^+ の約 514.5 nm と 488 nm、 Kr^+ の 647 nm であって、この近辺に吸収を持つ物質の系が主に測定されている。波長可変レーザーの使用が望まれるが、色素レーザーに改良が加えられ 265~700 nm 間の任意の波長の光が取り出せるところまで現在進んでいるといわれる。また、可視あるいは紫外線を照射し、それが吸収されるということは試料が化学変化を起こす恐れがあることを意味し、同時に温度の上昇による吸着質の脱離が起こる場合もある。この問題について Yamada ら[44]は、試料を 1000~3000 rpm で回転させながら測定することによって防御できることを報告している。

共鳴ラマン法が、吸着系の測定に有効に利用できることを最初に示したのは Nagasao, Yamada [44]らによるシリカゲル吸着ヨウ素の測定である。彼らは上述の回転法を考案し、 Ar^+ 、488 nm を励起光として、 $\theta < 0.1$ の吸着系について I-I 伸縮振

動の第1～第4倍音の観測に成功した。本来、I-I伸縮振動は赤外不活性であり、また吸着率が小さなことから、この系の赤外吸収の測定は困難と考えられる。それ以来、アセチレン、NO₂、SO₂、ピリジンなどの金属酸化物への吸着測定が行われている[64]。Sheppardら[78]は室温におけるアセチレンのTiO₂への吸着によってポマーが生成することを示しているが、生成ポリマーの骨格振動が共鳴散乱を示し強いバンドとして観測されている。

水によるバンドがラマンの場合では、それほど妨害にならないことを前項で述べたが、この点を利用して赤外では測定不可能な水が関与した系が共鳴ラマン法で測定されている。その1つは、電極反応や電極の色素光増感作用など電気化学への応用である。Yamadaら[74]はZnO電極の光増感作用機構を調べる目的で、吸着ローズベンガルのバンド強度と光電流の関係をKI水溶液中で測定しており、またWallaceら[67]は、KBr水溶液中に浸したTTF-TCNQ電極表面のラマン測定を行い、電極の酸化に伴ってその表面に分子上のTCNQが析出してくることを確認している。また、Fujihiraら[75]は、SnO₂電極への水溶液中からのメチレンブルーの吸着を測定している。なお、水溶液中ではないが、電極反応の研究としては、Van Dyneらによるテトラアミノエチレン[76]、テトラシアノキノジメタン[77]などのPt電極反応による生成物の確認などの一連の研究があげられる。その第2は水～有機溶媒界面の測定である。Takenakaらは、他の方法では不可能と考えられる水と四塩化炭素の界面への吸着単分子膜の測定を行った。セチル・トリメチル・アンモニウム・プロミド[45]、スミノール・ミリング・ブリリアント・レッド[46]、セチルオレンジ[47]などについての一連の研究が報告されているが、偏光測定を行い吸着膜が次第に密になり単分子膜に近づくにつれて、比較的、無秩序な方向に分布していたものが、界面に垂直な方向に立ち上がって行くことを分光学的な手法により始めて直接的に確認した。

9. 金属表面吸着種における異常ラマン散乱 (SERS. Surface Enhanced Raman Scattering)

前の2項において、ラマン分光法が界面の研究にいかにも有効であるかを述べてきたが、最近、ラマン散乱にSERSと呼ばれるもう1つの有効な現

象が発見された。これは、金属及び金属電極表面の吸着種に限って観測されるものであって、この現象の本質は今のところ明らかではないが、吸着質と基質と励起光の間の何らかの特異な相互作用によって通常ラマンの10²～10⁶倍にも及ぶ強いラマン散乱を示す現象である。このため、これら平板な基材への単分子吸着層のスペクトルが鮮明に観測できる。

このような系の測定法として、RAS, EELSがあることを先に述べたが、RASは比較的低感度、特に低波数域において感度不良であり、EELSは高感度ではあるが分解能が不良であり、また超高真空下での測定に限られる反面、ラマン散乱は真空下、低～高圧下はもとより、水溶液中での測定も可能であるうえ、分解能、波数領域、共に優れていることを考慮すると、この現象はこれからの界面測定法として極めて重要なものであろうと考えられる。

この現象が始めて観測されたのは、1974年、Fleishmannら[65]が行ったAg電極に吸着したピリジンの測定においてである。当初、この異常に強い散乱の原因が電極表面の酸化溶解と還元再析出の繰り返しによる表面積の増大によるものか、あるいは本質的な強度増加によるものか明らかではなかった。その後、Van Duyneら[88]によって詳しい実験が行われ、強度の励起光波長依存性がバンドによって異なること、電極の表面処理、水溶液中の電解質濃度、種類とバンド強度との関係などが検討されると、極めて異常な興味深い現象として大きな注目をよび、1979年以降、主に現象の本質の究明を目的として加速度的に研究が活発になってきている。一方では、この手法を直ちに採り入れた応用研究も現われ始めている。

これらの全貌について、既にこの1～2年の間に上羽[89]、渡辺[90]、Furtak[91]、山田[92]などによって数々の総説が執筆されている。ここでは、SERSについての概要を簡単に記すことにする。

現在のところ、この現象が見られる系は未だ多くは報告されていないし、また、現象の本質が明らかでないため、広範囲な吸着系に期待でき得るものか否かも明らかではない。しかし、金属としては当初Ag, Au, Cuに限られ、また渡辺[90]によれば、アルカリ金属にも期待できるとされたが、その後、山田ら[93]によってNi及びPtの蒸着膜でも見られることが示され、また、Ni単結晶

[94]更にはシリカに担持した Ni に吸着した CO, H₂, エチレン, ベンゼン[95]にも SERS が見出された。この点, 触媒化学との関連においても極めて興味深い。

吸着質としては, ピリジンとその誘導体, アニリン, EDTA, アセトニトリル, CN⁻などの窒素化合物の他, H₂, ベンゼン, エチレン, プロピレンなど一般に金属に強く吸着するものがこれまで報告されている。SERS が観測されるか否かは吸着状態にも関係し, 例えば吸着 H₂O は Ag 電極上で通常は見られないが, 電解質 KCl が 1 モル以上の高濃度の条件下では観測されたと報告されている[96]。

バンド強度の励起光波長依存性も詳しく検討されているが, ここにも異常性が認められ, 系によっても異なっている。すなわち, Ag 電極上のピリジンでは励起波長が長い程バンド強度は強くなり, 通常のラマン散乱における ν^4 則とは逆の現象を示す[97]。しかし, 同じ電極上の吸着 CO では励起波長が短い程バンド強度は強くなる[98]など, 一般的にこの依存性は系によって異なっている。

当初, この現象は電極表面の表面積の増大によるものとも考えられたこともあって, 表面の物理的状態との関係も詳しく検討されてきたが, SERS の発現必要条件として表面が粗くなっていることの主張[92]がある一方, Ni[94]や Ag の単結晶上[99]でも, また Hg 滴の表面[100]でも観測されており, これらの現象との関連でその発生機構が種々考察されている。

同じく発生機構との関連で, 単分子吸着層のみが SERS を起こすのかあるいは化学吸着していない多分子層吸着種もこれを現わすのかについても種々検討されているが, これについても明らかではない。

SERS の機構の説明としては, 渡辺[90]によれば既に10種類以上の理論が提案されており, 山田[92]は表面プラズモン説, 化学吸着による共鳴ラマン説, Image field 説, Effective resonance 説に分類して解説しているが, いずれによってもこれまで見出されている現象の全てを統一的に説明できないとされている。

以上, SERS 現象は極めて高感度であること, 並びに, 未だ不明ではあるが金属と吸着種間の何らかの相互作用を反映している点で, 界面の研究上, 極めて興味深い。しかし, Koglin ら[101]が生化学

的立場から水溶液中における核酸塩基の Ag 電極への吸着を測定するなど, デモンストレーションとしての応用が既になされているとはいえ, この現象が有効に応用されるためには, 先ず, 何が, 何故に, 観測されているのか, その理論的背景を明らかにすること, あるいは, 豊富な経験の蓄積を作りあげることが必要であろう。

参 考 文 献

- 1) R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.*, **44**, 310 (1966).
- 2) 末高洽, *Jasco Report* **4** (6), 1 (1967).
- 3) S. A. Fancis and A. H. Ellison, *J. Opt. Soc. Amer.*, **49**, 131 (1959).
- 4) H. C. Eckstrom and W. H. Smith, *J. Opt. Soc. Amer.*, **57**, 1132 (1967).
- 5) 末高洽, *分光研究*, **16**, 219 (1968).
- 6) W. Suetaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 2077 (1967).
- 7) G. W. Poling and J. Leja, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2121 (1963).
- 8) R. V. Scowen and J. Leja, *Canad. J. Chem.*, **45**, 2829 (1967).
- 9) E. F. McCoy and R. St. C. Smart, *Surface Sci.*, **39**, 109 (1973).
- 10) A. M. Bradshaw and F. Hoffman, *Surface Sci.*, **52**, 449 (1975).
- 11) J. T. Yates, R. G. Greenler, I. Ratajezykova and D. A. King, *Surface Sci.*, **36**, 739 (1973).
- 12) J. Pritchard, T. Catterick and R. K. Gupta, *Surface Sci.*, **53**, 1 (1975).
- 13) R. A. Shigeishi and D. A. King, *Surface Sci.*, **58**, 379 (1976).
- 14) L. H. Little, "Infrared Spectra of Adsorbed Species" Academic Press Inc. Ltd. (London). (1966).邦訳版, 長谷川正知, 原納淑郎, 松下薫一共訳"吸着と赤外吸収スペクトル。化学同人。(1971).
- 15) M. L. Hair "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry", Marcel Dekker, INC. New York, (1967).
- 16) M. Ito and W. Suetaka, *J. Catalysis*, **54**, 13 (1978).
- 17) M. Ito, T. Kato and W. Suetaka, *Chem. Lett.*, 1337 (1976).
- 18) M. Ito, S. Abe and W. Suetaka, *J. Catalysis*, **57**, 80 (1979).
- 19) E. L. Kugler and J. W. Gryder, *J. Catalysis*, **36**, 152 (1975).

- 20) C. A. Murray and T. J. Greytak, *J. Chem. Phys.*, 71, 3355 (1979).
- 21) E. Buechler and J. Turkevich, *J. Phys. Chem.*, 76, 2325 (1972).
- 22) R. F. Begley, A. B. Harvey and R. L. Byer, *Appl. Phys. Letters*, 25, 387 (1974).
- 23) R. P. Van Duyne, D. L. Jeanmaire and D. F. Shriver, *Anal. Chem.*, 46, 213 (1974).
- 24) 山田晴河, 直野博光, 表面, 15, 470 (1977).
- 25) 竹中享, 化学の領域 増刊, 115号, p. 61(1977). 南江堂
- 26) N. J. Harrick, *J. Phys. Chem.*, 64, 1110 (1960).
- 27) J. Fahrenfort, *Spectrochim. Acta.*, 17, 698 (1961).
- 28) N. J. Harrick, "Internal Reflection Spectroscopy" Interscience Publishers Inc. New York. (1967). 田中誠之, 表面, 6, 757(1968). 山田晴河, *Jasco Report*, 6, 23 (1969) など.
- 29) I. Simon, *J. Opt. Soc. Am.*, 41, 336 (1951).
- 30) I. P. Deley, R. J. Gigi and A. J. Liott, *Tappi.*, 46, 188A (1963).
- 31) T. S. Hermann, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 3953 (1965).
- 32) 松井とも子, 田中誠之, 高分子論文集, 37, 179 (1980).
- 33) L. H. Sharpe, *Proc. Chem. Soc.*, 22, 461 (1961).
- 34) G. E. Becker and G. W. Gobeli, *J. Chem. Phys.*, 38, 2942 (1963).
- 35) H. Yamada and K. Suzuki, *Spectrochim. Acta.*, 23A, 1735 (1967).
- 36) K. Tszji, H. Yamada, K. Suzuki and I. Nitta, *Spectrochim. Acta.*, 26A, 475 (1970).
- 37) 八田有伊, 表面, 16, 228 (1978).
- 38) A. Hatta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 2522 (1977).
- 39) M. Ôsawa, A. Hatta, K. Harada and W. Suetaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 1512 (1976).
- 40) K. Wagatsuma, A. Hatta and W. Suetaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 55, 179 (1979).
- 41) T. A. Egerton, A. H. Hadrin, Y. Kozirovski and N. Sheppard., *J. Catal.*, 32, 343 (1974).
- 42) 田隅三生, 「レーザーラマン分光学とその応用」化学の領域増刊, 115号第3章, p. 23 南江堂(1977)
- 43) Y. Yamamoto and H. Yamada, *J. Chem. Soc. Faraday I*, 74, 1562 (1978).
- 44) T. Nagasao and H. Yamada, *J. Raman Spectroscopy*, 3, 153 (1975).
- 45) T. Takenaka and T. Nakanaga, *J. Phys. Chem.*, 80, 475 (1976).
- 46) T. Nakanaga and T. Takenaka, *J. Phys. Chem.*, 81, 645 (1977).
- 47) T. Takenaka and H. Fukuzaki, *J. Raman Spectroscopy*, 8, 151 (1979).
- 48) P. Hollins and J. Pritchard, *Surface Sci.*, 89, 486 (1979).
- 49) H. J. Krebs and H. Lüth, *Appl. Phys.*, 14, 337 (1977).
- 50) J. C. Campuzano and R. G. Greenler, *Surface Sci.*, 83, 301 (1979).
- 51) D. Reinalda and V. Ponec, *Surface Sci.*, 91, 113 (1979).
- 52) F. M. Propst and T. C. Piper, *J. Vac. Sci. tech.*, 4, 53 (1967).
- 53) H. Ibach, *Surface Sci.*, 66, 56 (1977).
- 54) H. Froitzheim, H. Hopster, H. Ibach and S. Lehwald, *Appl. Phys.*, 13, 147 (1977).
- 55) A. M. Barø and H. Ibach, *J. Chem. Phys.*, 71, 4812 (1979).
- 56) H. Froitzheim, H. Ibach and S. Lehwald, *Surface Sci.*, 63, 56 (1977).
- 57) L. H. Dubois, P. K. Hansma and G. A. Somorjai, *Appl. Surf. Sci.*, 6, 173 (1980).
- 58) W. Ho, N. J. DiNardo and E. W. Plummer, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17, 134 (1980).
- 59) C. Backx, C. P. M. de Groot and P. Biloen, *Appl. Surf. Sci.*, 6, 256 (1980).
- 60) J. C. Bertolini and B. Tardy, *Surface Sci.*, 102, 13 (1981).
- 61) L. H. Dubois and G. A. Somorjai, *Surface Sci.*, 91, 514 (1980).
- 62) J. F. Wendelken and M. V. Uleha, *J. Vac. Sci. Technol.*, 16, 441 (1979).
- 63) H. Ibach and S. Lehwald, *Surface Sci.*, 76, 1 (1978).
- 65) M. Fleischmann, P. J. Hendra and A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.*, 26, 163 (1974).
- 66) P. P. Yaney and R. J. Becker, *Applications of Surface Science*, 4, 356 (1980).
- 67) W. L. Wallace, C. D. Jaeger and A. J. Bard, *J. A. C. S.*, 101, 4840 (1979).
- 68) T. Nagasao and H. Yamada, *Chem. Letters*, (1974), 1045.
- 69) N. T. Tam, P. P. Cooney and G. Curthoys, *J. Chem. Soc. Faraday I*, 72, 2577 (1976).
- 70) N. T. Tam, P. P. Cooney and G. Curthoys, *J.*

- Chem. Soc. Faraday I, 72, 2592 (1976).
- 71) N. T. Tam and P. P. Cooney, J. Chem. Soc. Faraday I, 72, 2598 (1976).
- 72) T. A. Egerton, A. H. Hardin, Y. Kozirovski and N. Sheppard, J. Catal., 32, 343 (1974).
- 73) P. J. Hendra, J. P. Horder and E. J. Loader, J. Chem. Soc., (A), 1766 (1971).
- 74) H. Yamada, T. Amamiya and H. Tsubomura, Chem. Phys. Lett., 56, 591 (1978).
- 75) M. Fujihira and T. Osa, J. Am. Chem. Soc., 98, 7850 (1976).
- 76) D. L. Jeanmaire, M. R. Suchanski and R. P. Van Duyne, J. Am. Chem. Soc., 97, 1699 (1975).
- 77) D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, J. Am. Chem. Soc., 98, 4029 (1976).
- 78) V. Rives-Arnaut and N. Sheppard, J. C. S. Faraday I, 76, 394 (1980).
- 79) 間宮真佐人, Jasco Report 5, No. 4, (1968).表面, 7, 45 (1969).
- 80) P. Kubelka and F. Munk, Z. Tech. Phys., 12, 593 (1931). P. Kubelka, J. Opt. Soc. Am., 38, 448 (1948).
- 81) W. R. Blevin and W. J. Brown, J. Sci. Instr., 42, 385 (1965).
- 82) G. Kortüm and H. Delfs, Spectrochim. Acta., 20, 405 (1964).
- 83) M. Niwa, T. Hattori, M. Takahashi, K. Shirai, M. Watanabe and Y. Murakami, Anal. Chem., 51, 46 (1979). T. Hattori, K. Shirai, M. Niwa and Y. Murakami, Anal. Chem., 53, 1129 (1981).
- 84) T. Hattori, K. Shirai, M. Niwa and Y. Murakami, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 1964 (1981).
- 85) 服部 忠, 白井謙二, 村上雄一, 触媒, 22, 40 (1980).
- 86) M. P. Fuller and P. R. Griffiths, Anal. Chem., 50, 1906 (1978).
- 87) T. Hattori, K. Shirai, M. Niwa and Y. Murakami, React. Kinet. Catal. Lett., 15, 193 (1980).
- 88) D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, J. Electroanal. Chem., 84, 1 (1977).
- 89) 上羽 弘, 日本物理学会誌, 35, 341 (1980); 36, 513 (1981).
- 90) 渡辺 正, 化学, 36, 357 (1981).
- 91) T. E. Furtak and J. Reyes, Surface Sci., 93, 351 (1980).
- 92) 山田晴河, 分光研究 30, 278 (1981).
- 93) H. Yamada and Y. Yamamoto, Chem. Phys. Lett., 77, 520 (1981).
- 94) J. M. Stencel and E. B. Bradley, J. Raman Spectrosc., 8, 203 (1979).
- 95) W. Krasser, H. Evens, A. Fadini and A. J. Renoupretz, J. Raman Spectrosc., 9, 80 (1980); W. Krasser, A. Fadini, E. Rozemuller and A. J. Renoupretz, J. Mol. Str., 66, 135 (1980); W. Krasser, A. Fadini and A. J. Renoupretz, J. Catalysis, 62, 94 (1980); W. Krasser and A. J. Renoupretz, J. Raman Spectrosc., 8, 92 (1979).
- 96) N. Takezawa, K. Miyahara and I. Toyoshima, J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ., 19, 56 (1971).
- 97) J. A. Creighton, M. G. Albrecht, R. E. Hester, and J. A. D. Matthew, Chem. Phys. Lett., 55, 55 (1978).
- 98) T. H. Wood and M. V. Klein, Solid State Comm., 35, 263 (1980).
- 99) B. Pettinger and U. Wenning, Chem. Phys. Lett. 56, 253 (1978); B. Pettinger, U. Wenning and D. M. Kolb, Phys. Chem., 82, 1326 (1978).
- 100) R. Naaman, S. J. Buelow, O. Cheshnovsky and D. R. Herschbach, J. Phys. Chem., 84, 2692 (1980).
- 101) E. Koglin, J. M. Sequaris and P. Valenta, J. Mol. Structure, 60, 421 (1980).
- 102) B. Pettinger et al. J. Chem. Phys., 74, 934 (1981); M. Fleischmann et al., J. Electroanal. Chem., 117, 243 (1981).
- 103) H. Ibach, H. Hopster and B. Sexton, App. Surf. Sci., 1, 1 (1977).

参考総説・解説など

本総説に示した各方法は、いずれも分光化学における重要な手法であるだけに、それぞれに関連した総説、解説はこれまでも数多く執筆されている。本総説をまとめるに当たり、これらを随所で参考にさせていただいた。以下に、それらをまとめて記す。

○赤外高感度反射法

1. 末高 治, Jasco Report, 4, No. 6 (1967). 表面, 6, 751 (1968).

○電子エネルギー損失分光法

1. 大西 孝治, 触媒, 23, 449 (1981).

○全反射減衰法

1. 山田 晴河, Jasco Report, 6, No. 2 (1969).
2. 田中 誠之, 表面, 6, 757 (1968).
3. 八田 有伊, 表面, 16, 228 (1978).

○拡散反射赤外分光法

1. 間宮真佐人, *Jasco Report*, 5, No. 4 (1968).
表面, 7, 45 (1969).

○ラマン, 共鳴ラマン分光法

1. 山田 晴河, 直野 博光, *表面*, 15, 470 (1977).
2. 山田 晴河, *化学の領域*, 増刊115号, 69 (1977).

3. 田隅 三生, *化学の領域*, 増刊115号, 23 (1977).

4. 竹中 享, *表面*, 14, 303 (1976).

○表面異常ラマン散乱

1. 山田 晴河, *分光研究*, 30, 269 (1981).

2. 渡辺 正, *化学*, 36, 357 (1981).

総	説
---	---

オゾンの細胞および細胞構成物に及ぼす影響

神力就子

1 はじめに

最近、オゾンが水の殺菌剤として注目される一方、大気汚染の主役の一つとも考えられるようになり、動植物組織や細胞などへのオゾンの影響に関する報告がふえてきている。オゾンは、強い酸化力を有しているため、大気汚染源となれば動植物に有害であることは言うまでもないが、有害物質の分解に使用するとなると逆にきわめて効率の良い分解剤になる。そこで最近、上水、下水の最終行程における殺菌剤としてオゾンの使用が検討されるようになってきている。筆者の研究室では、オゾンによるバイオハザード防御方法の検討を行っているが、この場合細胞やその中の核酸のオゾンによる効率的な殺菌・破壊法を見出すとともに、二次的な生物的危険性の発生の有無の検討も必要となる。そこで、オゾンの生体及びその構成物との反応性に関する研究の現状を知る目的で文献調査を行った。

オゾンの突然変異性は Fetner¹⁾、Davis²⁾ らによって始めて報告されたが、以来、オゾンの動植物組織、細胞等への影響の研究は多数行われてきた。本稿ではその中の「細胞や細胞構成物に及ぼす影響」にしばって、吸入曝露 (*in vivo*) と試験管内曝露 (*in vitro*) に大別して研究の流れを述べることにする。

2 吸入曝露によるオゾンの細胞及び細胞構成物への影響

Brinkman らは、オゾンを吸入したマウスやラビットの心筋細胞の核に形態異常を、又、マウス、ラット、ラビット、ヒトの循環血液中の赤血球に形態異常を見出した³⁾。Zelac らは、オゾンを吸入したチャイニーズハムスターの循環血液中のリンパ球の染色体に切断が認められたことを報告した⁴⁾。*in vitro* では、すでに Fetner^{1),19)} がヒト細細胞などの染色体切断を確認していたが、*in vivo* では、これが最初のものである。Zelac らは、この結果をヒ

トに拡張した場合、許容オゾン量でおこる異常が、許容放射線量でおこる異常より大きいだろうと述べた。これに刺戟されて、Merz らは 6 人のヒトを Zelac らが使用したオゾン濃度の 3~5 倍のオゾン (0.5 ppm, 6 時間、及び 0.5 ppm, 10 時間) にさらして検討したが、リンパ球の染色体には異常を見出さなかった⁵⁾。Tice らもチャイニーズハムスターとマウスを使用して、Zelac らの追試を行ったが、血液中のリンパ球や骨髓細胞の染色体の切断は見出されなかった⁷⁾。Guerrero らは、31 人のヒトをオゾン (0.5 ppm, 2 時間) にさらして得たリンパ球について何ら異常が生じなかったことを報告している⁸⁾。Zhurkov らもラットの骨髓細胞の染色体異常の頻度は増えなかったと報告している⁹⁾。

一方、オゾンの吸入曝露による細胞物質、酵素活性などへの影響をとりあげた研究がいくつかある。Brinkman らは、オゾンにさらしたヒトの皮膚毛細血管血液のオキシヘモグロビンの脱酸素が減少し、酸素消費能が低下することを報告した¹⁰⁾。Hamburger らは、オゾンにさらしたラットから得た赤血球のコンカナバリン A による凝集反応が減少したことを報告し、肺のリピドのオゾン酸化によって生成するマロンアルデヒドが一因ではないかと推定している¹¹⁾。Sarto らは、0.2 ppm 前後のオゾンに長期に曝露されたヒトの赤血球中のアセチルコリンエステラーゼ、グルコース-6- 燐酸デヒドロゲナーゼ、ピルビン酸キナーゼや血清中の乳酸デヒドロゲナーゼ、アルファヒドロオキシ酪酸デヒドロゲナーゼなどの酵素活性を検討し、後二者の活性に統計的に有意の差を生じたと報告している。したがって、0.2 ppm オゾンへの長時間曝露は空気-血液関門に影響を生じ、血清中の諸酵素の活性のいくぶんかを変化させる可能性があるとして報告した¹²⁾。Larkin らは、6~8 ppm オゾンに 4 時間さらされたラットでは、その赤血球の形態に変化が生じたが、そのグルタチオンパーオキシ

ダーゼやスーパーオキシドジスムターゼの活性には変化はなかったと報告している³⁾。Atwalらは、ラビットをオゾン(0.75 ppm, 4~8時間)にさらしたところ副甲状腺組織の主細胞が増殖し、さらに分泌物である無数の顆粒体、脂質体などが生成、蓄積していることを見出した¹⁴⁾。Lastらは、0.6~0.8 ppm オゾンに3日間さらしたラットから得た気管組織スライスを培養し、その粘液糖蛋白質分泌速度が統計的に有意に減少することを見出した。又、この分泌物の組成に変化がおり対照ラット群のそれより相対的に酸性になっていると報告した¹⁵⁾。Kutzmanらは、塩分誘発性高血圧になりやすく、かつオゾン感受性の高いラットと、同高血圧になりにくいラットをそれぞれ2.0 ppm オゾンに1日4時間づつ長期にさらし、オゾン毒性に対する低抗性を肺や肝のグルタチオン量の変化で調べた。その結果、グルタチオンはオゾン毒性の防御に寄与しないだろうと述べている¹⁶⁾。Gardnerらは、マウスを0.1 ppm オゾンに3時間さらした結果、肺気管のマクロファージの食作用が減りバクテリア摂取数の減少をひきおこし、連鎖状球菌性肺炎による死亡率が高まったことを報告した¹⁷⁾。Sugiyamaらは、オランダラビットを0.5 ppm オゾンに3時間さらしたところ、その扁桃腺リンパ球のインターフェロン生産が減少したことを報告した¹⁸⁾。

3 試験管内曝露によるオゾンの影響

2では、*in vivo*の研究を紹介したが、これらのみからオゾンの作用を解明することは、困難といえる。一方、*in vitro*実験として、オゾンによる殺菌やウイルス不活化、オゾンの突然変異原性の研究が行われるようになって来ているが、その作用機序に関する研究は多くない状況である。しかし、大まかに言って、オゾンがまず細胞膜を攻撃し¹⁹⁻²³⁾その結果細胞内容物が外にもれ、あるいは溶菌して中から流出した核酸部分がオゾンと反応、核酸中の塩基の構造が変化し、これが再増殖始めた細胞に吸収される¹⁹⁾などの状況によって、殺菌、不活性化、突然変異が生ずるものと考えられる。そこで、3では細胞への影響、細胞膜への影響、核酸への影響に大別して文献を紹介する。

3-1 細胞への影響

Fetnerは、培養ヒト細胞を初めてオゾンにさらし染色体に切断を生ずることを確認した²⁴⁾。すでに、

放射線照射によって染色体切断が生ずることは判明していたが、オゾンによって同様な効果を認めただのは、これが最初である。その後、培養哺乳類動物細胞²⁵⁾、チャイニーズハムスター末梢神経リンパ球⁵⁾、ヒト末梢神経リンパ球^{8,26,27)}の*in vitro*試験が進み染色体がオゾンによって損傷を受けることが報告された。Hamelinらは、*E. coli*²⁸⁻³²⁾やチャイニーズハムスター Don 細胞³³⁾にオゾンを作用させた結果突然変異体を得たことを報告した。この他に、腹水腫瘍細胞や培養ヒト細胞をオゾンにさらして、有糸分裂が阻害されたという報告³⁴⁾、ニワトリの胚繊維芽細胞²⁵⁾、かきの卵³⁵⁾をオゾンにさらして細胞核異常を見出したという報告がある。又、ミトコンドリアの酸素消費をオゾンが抑制したという報告³⁶⁾、マイコバクテリウムカロテナムがオゾンにより、そのカロチノイドを破壊され生存率が急速に減少したという報告³⁷⁾がある。Hamburgerらは、ラット赤血球を1 ppm オゾンに2時間さらしたところコンカナバリン A による赤血球の凝集反応が減少したことを報告した¹¹⁾。ヒト赤血球を1 ppm オゾンに30分間さらした時も同様効果があった³⁸⁾。肺ガン、子宮ガン、胸部ガン細胞を0.3~0.8 ppm オゾンに8日間さらしたところ、その細胞増殖能は、0.5 ppm, 0.8 ppm 曝露では、非曝露時の増殖能の40%、10%にそれぞれ低下した。一方、コントロールの正常細胞は、0.5 ppm 曝露までその増殖能に変化はなかった³⁹⁾。この知見はオゾン単独あるいは、放射線治療や化学療法剤治療と結びつけて、肺ガン治療法として一考に値すると述べている。人間の潰瘍性呼吸組織から取り出した細胞では、0.05~0.08 ppm の低濃度オゾンできわめて敏感に細胞複製が阻害されることが判明した⁴⁰⁾。Braunschweigerらは、1 cm²当たり40個体群密度のヒト肺繊維芽細胞を8~10 ppbのオゾンにさらした場合感受性が高かったが、個体群密度を増すにつれ毒性反応が減少することを報告した⁴¹⁾。オゾン濃度との相関性を調べるには細胞の個数を一定にする必要がある。彼らは、培養液に抗酸化剤を入れておくと生き残り細胞の急速な回復が見られたので、オゾン被毒のメカニズムとして、リピドの過酸化反応が原因であろうと示唆している。

オゾンによる細胞機能の変化については、Sugiyamaらがヒトの扁桃腺リンパ球を2~5 ppm オゾンに5分さらして、インターフェロン生産が減じられることを報告した¹⁸⁾。又Guerreroらは、WI-38細

胞をオゾン(1 ppm, 2時間あるいは0~1.00 ppm, 1時間)にさらし細胞の内外の酸性フォスファターゼ活性を測定し, オゾンによる細胞の生存量の減少と酸性フォスファターゼ活性の増加に相関性があることを報告した⁴²⁾。Alinkらは, スーパーオキシドジスムターゼ活性やカタラーゼ活性変化を, ヒトの肺細胞を使用して測定し, いずれもオゾン処理により増大することが判明した⁴³⁾。Johnsonは, ヒトの血漿をオゾン処理し, ヒトの α_1 -プロティナーゼ抑圧遺伝子が不活性化されることを報告した⁴⁴⁾。このことからオゾンが肺へ吸い込まれた時, 肺の空気接触側の α_1 -プロティナーゼ抑圧遺伝子が不活性化され, そこに肺気腫を拡げる原因になるかもしれない局所的な欠損が作られ得るとした。

このような, *in vitro* 実験には生物が呼吸している状況に近い実験条件の確立が望まれる。そこで肺におけるように細胞とガスが直接接触する実験方法の開発が行われた。Alinkらは12 cm²のテフロンフィルムの底に細胞を25 μ 厚さに培養し, 拡散してくる低濃度ガスに, 細胞を連続的に直接的にさらす方法を開発した⁴⁵⁾。Rasmussenらは, 哺乳類動物細胞の単層を直接に低濃度オゾンにさらす方法を開発した⁴⁶⁾。Braunschweigerらも肺の粘液層と同じ厚さに, 細胞培養液を密着するフィルムを用いて, 低濃度オゾンにさらす方法を開発した⁴¹⁾。この低濃度オゾンにさらす方法によって, チャイニーズハムスターの肺細胞やヒトの肺細胞が形態変化して, 円形になることが光学顕微鏡で観測された⁴⁵⁾。

3-2 細胞膜への影響

細胞膜に対するオゾンの作用については, Gofsteinらはオゾンが細胞膜リポドの脂肪酸を過酸化物にする²⁰⁻²²⁾。Koningsらは, 肝細胞をオゾンにさらし細胞内の抗酸化物質量が, かなり減少することをつきとめた⁴⁶⁾。この抗酸化物質は, リポド中の不飽和脂肪酸へのオゾンの攻撃を初期においては, くいとする働きをしていることが分かった。Verweijらは, ヒトの赤血球膜をオゾン処理したところ膜蛋白質がクロスリンクして高分子に集魂することを見出した。その後, 長くオゾンにさらしてはじめて小さなペプチドに分解した⁴⁷⁾。Chanらは, 膜蛋白質のクロスリンケージはリポドの過酸化反応の結果生産されるマロンアルデヒドと膜蛋白質が反応した結果であるとした⁴⁸⁾。Verweijらは, 膜蛋白質に対する直接的なオゾンの

作用結果であると結論した。Freemanらも, 赤血球の低濃度オゾン曝露により, この赤血球の低張液による溶血速度(こわれやすさ)が, 減少することを見出した⁴⁹⁾。これも, 膜組成物質の間でクロスリンケージが生じたためと考えられる。さらに, 膜リポドの脂肪酸の酸化は生じておらず, オゾンの大部分が蛋白質やグルタチオンと反応することを示した。Matusらは, ヒト赤血球のゴーストをオゾンにさらし, 膜のトリプトファンがオゾンで破壊され, さらに高分子の複合蛋白質が生成することを明らかにした⁵⁰⁾。一方, リポドの過酸化物も蓄積されることを報告した。Kesnerらは, ホスホリポドをオゾン処理し, その生成物が赤血球膜のATPアーゼ活性を阻害することをつきとめた⁵¹⁾。このようなオゾンによる膜の反応生成物や膜構造の変化が, 膜に結合したATPアーゼ⁵¹⁾, アルカリ性フォスファターゼ⁵⁰⁾, グリセルアルデヒド-3-燐酸デヒドロゲナーゼ⁵²⁾などの活性を阻害することが判明した。バクテリオファージ ϕ X174ではその蛋白質コートが, オゾンにより損傷を受けるだけで不活性化することが判明した⁵³⁾。

3-3 核酸への影響

以上の知見から分かるように, オゾンは当然細胞質・核質にも影響を与える。たとえば, ピントビーンをオゾンにさらしたところ細胞質のrRNA量は影響されていなかったが, 葉緑体の23 S rRNA量が, 特に減少しこれが成長速度を抑制していることが分かった⁵⁴⁾。同様の実験で, 葉のRNA, 蛋白質の量はわずかしか減少しないのに対し, クロロフィルの量が著しく減少していた⁵⁵⁾。又, 病痕(酸化的傷)を生じたビーン葉のRNA, 蛋白質は減少し, 一方リボヌクレアーゼと遊離アミン類が増加しており代謝異常が生じていることが分かった。この他, ダックウィード(*Lemna minor* L)⁵⁶⁾, タバコ⁵⁷⁾について同様の検討が試みられている。

動物の場合, すでにオゾンが細胞の形態異常, 染色体異常, 代謝異常を引き起こしていることを紹介したが, 最近その核酸レベルへのオゾンの影響を検討した報告が出始めている。たとえば, 加齢マウスを低濃度オゾンにさらし肺細胞のDNA合成能を調べたところ, 被曝後24時間内では合成能が阻害されていた⁵⁸⁾。同様にマウスを低濃度オゾンに長期間さらしたところ, 最初の20日間では肺のDNA, RNAの合成量が減少し, 蛋白質合成量がふえていた。これらの合成に関係する鍵酵素を

平行して検討した結果、これらの生化学的変化はオゾンによる細胞膜などの傷害とその修復に関連していることが明らかになった⁵⁹⁾。

核酸等に対するオゾンの直接的影響はどうか。Chungらは、*E. coli*の種々の菌株についてオゾン耐性あるいは感受性をテストし、それらを遺伝子との関連で論じている⁶⁰⁻⁶³⁾。さらに、各種菌株についてオゾン処理後に酸可溶性物質が増すことから未修復一本鎖核酸の切断、核酸塩基の損傷、DNAと蛋白質のクロスリンケージなどがDNAの損傷として考えられることを示唆した^{64,65)}。De Mikらは、*E. coli*をエアロゾル化状態でオゾン(40 ppb)、あるいはオゾン化シクロヘキサセン(1000 ppb)含有の空気と接触させた後 *E. coli*よりDNAを抽出し、アルカリ性蔗糖密度勾配法でDNAの切断を検討した。前者では、ほとんど影響はなかったが、後者では1時間の接触で生存率は 10^{-3} となりDNAは切断あるいはアルカリ不安定な傷害を生じた状態になっていることが判明した⁶⁶⁾。Chaneyは、ラビットのリンパ球を用いてオゾン量とDNAの修復合成量の関係を検討した⁶⁷⁾。バクテリオファージについては、De Mikらがオゾン、又はオゾン化シクロヘキサセン含有の空气中でバクテリオファージφX174を不活性化したが、前者では主として蛋白質コートが損傷をうけ、後者ではその中のDNAも切断されていた⁵³⁾。Kimらも、バクテリオファージ f_2 のオゾンによる不活性化機構の検討を行った⁶⁸⁾。それによれば、オゾン処理によりプラーグ形成量は減じ同時に比吸着量が減少した。電子顕微鏡による検討の結果は、ファージコートが破れ、沢山の蛋白質サブユニット片が生じていることを示し、損傷の程度と比吸着との間に逆相関性があることが判明した。ファージコートの破れたものからRNAが遊離されたが、このRNAのスフェロプラストに対する感染性は減少していた。Royらは、ポリオウイルスについて、その膜蛋白質のポリペプチド鎖が2箇所切断される一方、中のRNAも切断されていると報告している⁶⁹⁾。

この様に最近、分子レベルでオゾンの影響を調べる試みがふえている。そのためにも核酸構成物質そのものとオゾンとの反応性の基礎的検討は重要であるが、現在までに以下に紹介する程度の報告があるにすぎない。最初のものは、Christensenら⁷⁰⁾による核酸物質のオゾンによるUV吸収の減少の報告であった。その後、Pratら⁷¹⁾がオゾンと

X線照射による核酸塩基の分解を比較検討し、Scott⁷²⁾はオゾンによる核酸物質のUV吸収変化と糖量の変化を追跡し、ヌクレオシド、ヌクレオチドのオゾンによる分解に関する考察を一步深めた。最近、神力、石崎らは核酸塩基、リボヌクレオシド、リボヌクレオチドのオゾンによる分解機構を詳細に検討し、グアニン塩基が最も分解されやすくアデニン塩基の分解が最も遅いこと、アデノシン、AMP以外では糖部分の分解は塩基部分の分解より遅れることを明らかにした。又、リン酸エステル結合の切断は糖部分の分解によりさらに遅れることを明らかにした⁷³⁾。さらに、フェニルアラニンtRNAやタバコモザイクウイルスRNAをオゾン処理し、ポリヌクレオチド鎖の中でもグアニン塩基が最も早く破壊されることを報告し、これらのRNAの活性の喪失はヌクレオチド鎖の切断以前のグアニン塩基の破壊によるものと推定した⁷⁴⁾。その後、^[³²P]プロリンtRNAをオゾン処理し、そのアンチコドンやD領域のグアニン塩基の多くが分解しても、ポリアクリルアミドゲル電気泳動法による分析では、オゾン処理tRNAに相当するバンドは、未処理tRNAと同じ位置に1本のみであることを確認した。すなわち、上記不活性化の原因がグアニン部分の損傷によるものであることを明確にした⁷⁵⁾。

4 あとがき

オゾンの生体や細胞などへの影響を論じるには、その影響がオゾン濃度、曝露時間、曝露時の状態に大きく左右されることを念頭に入れておかねばならない。そのため、文献の相互比較が困難なことが多い。又、オゾンによって引き起こされた変化を分析法の限界によって見落している場合もある。さらに筆者の経験だが曝露初期には、オゾン反応性に選択性が見られても、その酸化、破壊力が大きいため、すぐにオゾンの攻撃箇所は多岐にわたり複雑になることが判明し、オゾンの作用機序を論ずる時には注意を要することを痛感した。したがって、ある部位だけに着目して、オゾンの影響を論じることは「木を見て森を見ない」のたぐいになる危険性もある。その点を考慮しながらも、紹介したこれらの報文をとおしてオゾンの細胞や細胞膜、核酸などとの反応性の研究の現状を理解いただければ幸いである。

なお、今回の紹介はすでに述べたように現状紹

介にとどめ、個々の論文についての筆者の見解や、各節のまとめを述べるには到っていない。一つの理由としては、オゾンによる生体やその関連物質の反応性の研究が、まだ十分な量に達していないことがあげられる。矛盾点、問題点はこれからの研究によってさらに鮮明にされるであろう。すでに筆者の研究室の研究活動にいくつかの課題を投げかけられていると考えている。

文 献

- 1) R. H. Fetner: Chromosome breakage in *Vicia faba* by ozone, *Nature*, 181, 504-505 (1958).
- 2) I. Davis: The survival and mutability of *Escherichia coli* in aqueous solutions of ozone, Ph. D. Dissertation, Univ. of Pennsylvania Medical School, Philadelphia (1959).
- 3) R. Brinkman, H. B. Lamberts, T. S. Veninga: Radiomimetic toxicity of ozonised air, *Lancet*, 1, 133-136 (1964).
- 4) R. E. Zelac, H. L. Cromroy, W. E. Bolch, B. G. Dunavant, H. A. Bevis: Inhaled ozone as a mutagen, I. Chromosome aberrations induced in Chinese hamster lymphocytes, *Environ. Res.*, 4, 262-282 (1971).
- 5) R. E. Zelac, H. L. Cromroy, W. E. Bolch, B. G. Dunavant, H. A. Bevis: Inhaled ozone as a mutagen, II. Effects on the frequency of chromosome aberrations observed in irradiated Chinese hamsters, *Environ. Res.*, 4, 325-342 (1971).
- 6) T. Merz, M. A. Bender, H. D. Kerr, T. J. Kulle: Observations of aberrations in chromosomes of lymphocytes from human subjects exposed to ozone at a concentration of 0.5 ppm for 6 and 10 hours, *Mutation Res.*, 31, 299-302 (1975).
- 7) R. R. Tice, M. A. Bender, J. L. Ivett, R. T. Drew: Cytogenetic effects of inhaled ozone, *Mutation Res.*, 58, 293-304 (1978).
- 8) R. R. Guerrero, D. E. Rounds, R. S. Olson, J. D. Hackney: Mutagenic effects of ozone on human cells exposed *in vivo* and *in vitro* based on sister chromatid exchange analysis, *Environ. Res.*, 18, 336-346 (1979).
- 9) V. S. Zhurkov, E. V. Pechennikova, E. G. Fel'dt, L. Kh. Garibyan: Analysis of chromosomal aberrations in bone marrow cells of rats after inhalational exposure to ozone, *Gig. Sanit.*, (9), 12-14 (1979); *Ozone Chem. Technol.*, 19, No. 20 (1980); *Chem. Abstr.*, 92, 35279z.
- 10) R. Brinkman, H. B. Lamberts: Ozone as a possible radiomimetic gas, *Nature*, 181, 1202-1203 (1958).
- 11) S. J. Hamburger, B. D. Goldstein: Effect of ozone on the agglutination of erythrocytes by concanavalin A. I. Studies in rats, *Environ. Res.*, 19, 292-298 (1979).
- 12) F. Sato, A. Trevisan, G. Gasparotto, A. Rosa, L. Fabbri: Study of some erythrocyte and serum enzyme activities in workers exposed to low ozone concentrations for a long time, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 43, 99-105 (1979); *Ozone Chem. Technol.*, 18, No. 373 (1979); *Chem. Abstr.*, 91, 128269r.
- 13) E. C. Larkin, S. L. Kimzey, K. Siler: Response of the rat erythrocyte to ozone exposure, *J. Appl. Physiol.*, 45, 893-898 (1978); *Ozone Chem. Technol.*, 18, No. 71 (1979); *Chem. Abstr.*, 90, 34613a.
- 14) O. S. Atwal, T. Wilson: Parathyroid gland changes following ozone inhalation, *Arch. Environ. Health*, 28, 91-100 (1974).
- 15) J. A. Last, T. Kaizu: Mucus glycoprotein secretion by tracheal explants: effects of pollutants, *EHP, Environ. Health Perspect.*, 35, 131-137 (1980); *Ozone Chem. Technol.*, 20, No. 40 (1981); *Chem. Abstr.*, 93, 180528e.
- 16) R. S. Kutzman, R. T. Drew: Similar glutathione levels in tissues of ozone susceptible and resistant rats, *The Pharmacologist*, 22, 173 (1980); *Ozone Chem. Technol.*, 19, No. 490 (1980).
- 17) D. E. Gardner: Alteration in host-bacteria interaction by environmental chemicals. In: *Assessing Toxic Eff. Environ. Pollut.*, ed. S. D. Lee, J. B. Mudd, Ann Arbor Sci., pp. 87-103 (1979).
- 18) M. Sugiyama, H. Shingu, T. Shibata, S. Kusumoto, T. Nakajima: The effect of ozone and photochemical oxidants on the interferon production by tonsillar lymphocytes, *Acta Otolaryngol.*, 87, 567-575 (1979).
- 19) D. B. M. Scott, E. C. Leshner: Effect of ozone on survival and permeability of *Escherichia coli*, *J. Bacteriol.*, 85, 567-576 (1963).

- 20) B. D. Goldstein, O. J. Balchum : Effect of ozone on lipid peroxidation in the red blood cell, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 126, 356-358 (1967).
- 21) B. D. Goldstein, C. Lodi, C. Collinson, O. J. Balchum : Ozone and lipid peroxidation, *Arch. Environ. Health*, 18, 631-635 (1969).
- 22) B. D. Goldstein, M. R. Levine, R. Cuzzi-Spada, R. Cardenas, R. D. Buckley, O. J. Balchum : p-Aminobenzoic acid as a protective agent in ozone toxicity, *Arch. Environ. Health*, 24, 243-247 (1972).
- 23) B. D. Goldstein, L. Y. Lai, R. Cuzzi - Spada : Potentiation of complement-dependent membrane damage by ozone, *Arch. Environ. Health*, 28, 40-42 (1974).
- 24) R. H. Fetner : Ozone - induced chromosome breakage in human cell cultures, *Nature*, 194, 793-794 (1962).
- 25) W. Sachsenmaier, W. Siebs, T. Tan : Wirkung von Ozon auf Mäuseascitestumorzellen und auf Hühnerfibroblasten in der Gewebekultur, *Z. Krebsforschung*, 67, 113-126 (1965).
- 26) P. C. Gooch, D. A. Creasia, J.G. Brewen : The cytogenetic effects of ozone : inhalation and *in vitro* exposures, *Environ. Res.*, 12, 188-195 (1976).
- 27) M. L. Peterson, N. Rommo, D. House, S. Harder : *In vitro* responsiveness of lymphocytes to phytohemmagglutinin, *Arch. Environ. Health*, 33, 59-63 (1978).
- 28) K. K. Vrochinskii : *Escherichia coli* variability in water under the effect of ozone, *Zh. Mikrobiol., Epidemiol. i Immunobiol.*, 41, 79-84 (1964). (Chem. Abstr., 61, 6080b).
- 29) C. Hamelin, Y. S. Chung : Lethal and mutagenic effects of ozone on *Escherichia coli*, *Can. J. Genet. Cytol.*, 16, 706 (1974).
- 30) C. Hamelin, Y. S. Chung : Optimal conditions for mutagenesis by ozone in *Escherichia coli* K12, *Mutation Res.*, 24, 271-279 (1974).
- 31) C. Hamelin, Y. S. Chung : Characterization of mucoid mutants of *Escherichia coli* K12 isolated after exposure to ozone, *J. Bacteriol.*, 122, 19-24 (1975).
- 32) C. Hamelin, Y. S. Chung : The effect of low concentrations of ozone on *Escherichia coli* chromosome, *Mutation Res.*, 28, 131-132 (1975).
- 33) K. Isomura, O. Fukase, H. Watanabe : Cytotoxicities and mutagenicities of gaseous air pollutants on cultured cells, *Taiki Osen Kenkyu*, 11, 59-64 (1976).
- 34) D. M. Pace, P. A. Landolt, B. T. Aftonomos : Effects of ozone on cells *in vitro*, *Arch. Environ. Health*, 18, 165-170 (1969).
- 35) S. A. MacLean, A. C. Longwell, W. J. Blogoslowski : Effects of ozone-treated seawater on the spawned, fertilized, meiotic, and cleaving eggs of the commercial American oyster, *Mutation Res.*, 21, 283-285 (1973).
- 36) H. T. Freebairn : Reversal of inhibitory effects of ozone on oxygen uptake of Mitochondria, *Science*, 126, 303-304 (1957).
- 37) V. P. Zobnina, E. A. Morkovina : Effect of ozone on the survival rate of the carotenoid strain of *Mycobacterium carotenum* and its white mutant obtained under the action of nitrosoguanidine, *Mikrobiologiya*, 40, 93-95 (1971). (Chem. Abstr., 75, 16553s).
- 38) S. J. Hamburger, B. D. Goldstein, R. D. Buckley, J. D. Hackney, M. A. Amoruso : Effect of ozone on the agglutination of erythrocytes by concanavalin A. II. Study of human subjects receiving supplemental vitamin E, *Environ. Res.*, 19, 299-305 (1979).
- 39) F. Sweet, M-S. Kao, S-C. D. Lee, W. L. Hagar, W. E. Sweet : Ozone selectively inhibits growth of human cancer cells, *Science*, 209, 931-933 (1980).
- 40) R. E. Rasmussen, T. T. Crocker, G. S. Samuelson, M. E. Witte, J. T. Taylor : Direct exposure of monolayers of mammalian cells to airborne pollutants in a unique culture system, *Scientific and Technical Aerospace Reports*, 17, 2998-2999 (1979).
- 41) W. R. Braunschweiger, J. R. Smith : Sensitivity of human diploid cells to low concentrations of ozone, *In Vitro*, 16, 204 (1980).
- 42) R. R. Guerrero, D. E. Rounds, J. Booher, R. S. Olson : Ozone sensitivity in aging WI-38 cells based on acid phosphatase content, *Arch. Environ. Health*, 34, 407-412 (1979).
- 43) G. M. Alink, R. M. De Boer, J. Mol, J. H. M. Temmink : Toxic effects of ozone on human cells *in vitro*, exposed by gas diffusion through

- teflon film, *Toxicol.*, 17, 209-218 (1980).
- 44) D. A. Johnson: Ozone inactivation of human α_1 -proteinase inhibitor, *Am. Rev. Respir. Dis.*, 121, 1031-1038 (1980); *Ozone Chem. Technol.*, 19, No. 427 (1980); *Chem. Abstr.*, 93, 89686u.
 - 45) G. M. Alink, J. C. M. van der Hoeven, F. M. H. Debets, W. S. M. van de Ven, J. H. Koeman: A new exposure model for *in vitro* testing of effects of gaseous pollutants on mammalian cells by means of gas diffusion through plastic films, *Chemosphere*, 8, 63-73 (1979).
 - 46) A. W. T. Konings, S. K. Oosterloo: Radiation effects on membranes. II. A comparison of the effects of X irradiation and ozone exposure with respect to the relation of antioxidant concentration and the capacity for lipid peroxidation, *Radiat. Res.*, 81, 200-207 (1980); *Ozone Chem. Technol.*, 19, No. 189 (1980); *Chem. Abstr.*, 92, 106591h.
 - 47) H. Verweij, J. van Steveninck: Effect of ozone on erythrocyte membrane proteins, *Chemosphere*, 8, 443-448 (1979).
 - 48) P. C. Chan, R. J. Kindya, L. Kesner: Studies on the mechanism of ozone inactivation of erythrocyte membrane ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$)-activated ATPase, *J. Biol. Chem.*, 252, 8537-8541 (1977).
 - 49) B. A. Freeman, B. E. Miller, J. B. Mudd: Reaction of ozone with human erythrocytes. In: *Assessing Toxic Eff. Environ. Pollut.*, ed. S. D. Lee, J. B. Mudd, Ann Arbor Sci., pp. 151-171 (1979).
 - 50) V. K. Matsu, A. M. Mel'nikova, I. M. Okun, I. M. Slobozhanina, S. V. Konev: Structure-modifying action of ozone on plasmatic membranes, *Vestsi Akad. Navuk BSSR, Ser. Biyal. Navuk*, (1) 125-128 (1980); *Ozone Chem. Technol.*, 19, No. 312 (1980); *Chem. Abstr.*, 92, 141419e.
 - 51) L. Kesner, R. J. Kindya, P. C. Chan: Inhibition of erythrocyte membrane($\text{Na}^+ + \text{K}^+$)-activated ATPase by ozone-treated phospholipids, *J. Biol. Chem.*, 254, 2705-2709 (1979); *Ozone Chem. Technol.*, 18, No. 370 (1979); *Chem. Abstr.*, 91, 15804t.
 - 52) H. Verweij, J. van Steveninck: Effects of semicarbazide on oxidative processes in human red blood cell membranes, *Biochim. Biophys. Acta*, 602, 591-599 (1980); *Ozone Chem. Technol.*, 20, No. 20 (1981); *Chem. Abstr.*, 93, 232097k.
 - 53) G. De Mik, Ida De Groot: Mechanisms of inactivation of bacteriophage ϕ X174 and its DNA in aerosols by ozone and ozonized cyclohexene, *J. Hyg., Camb.*, 78, 199-211 (1977).
 - 54) C. W. Chang: The influence of ozone on growth and ribosomal RNA in pinto bean plants, *Phytochemistry*, 11, 1347-1350 (1972).
 - 55) R. A. Fletcher, N. O. Adedipe, D. P. Ormrod: Abscisic acid protects bean leaves from ozone-induced phytotoxicity, *Can. J. Bot.*, 50, 2389-2391 (1972).
 - 56) L. E. Craker: Influence of ozone on RNA and protein content of *Lemna minor* L., *Environ. Pollut.*, 3, 319-323 (1972).
 - 57) N. O. Adedipe, R. A. Fletcher, D. P. Ormrod: Ozone lesions in relation to senescence of attached and detached leaves of tobacco, *Atmos. Environ.*, 7, 357-361 (1973).
 - 58) M. J. Evans, W. Mayr, R. F. Bills, C. G. Loosli: Effects of ozone on cell renewal in pulmonary alveoli of aging mice, *Arch. Environ. Health*, 22, 450-453 (1971).
 - 59) S. Werthamer, P. D. Penha, L. Amaral: Pulmonary lesions induced by chronic exposure to ozone. I. Biochemical alterations, *Arch. Environ. Health*, 29, 164-166 (1974).
 - 60) C. Hamelin, Y. S. Chung: Ozone resistance in *Escherichia coli*. II. Relations with some DNA repair mechanisms, *Mol. Gen. Genet.*, 129, 177-184 (1974). (*Chem. Abstr.*, 81, 45875c).
 - 61) C. Hamelin, Y. S. Chung: Rapid test for assay of ozone sensitivity in *Escherichia coli*, *Mol. Gen. Genet.*, 145, 191-194 (1976).
 - 62) C. Hamelin, Y. S. Chung: Role of the pol, rec, and DNA gene products in the repair of lesions produced in *Escherichia coli* DNA by ozone, *Stud. Biophys.*, 68, 229-235 (1978).
 - 63) G. Cotes, Y. S. Chung: Localization of a gene responsible for the ozone sensitivity in *Escherichia coli*, *Rev. Can. Biol.*, 38, 97-99 (1979). (*Ozone Chem. Technol.*, 18, No. 635 (1979)).
 - 64) C. Hamelin, F. Sarhan, Y. S. Chung: Ozone-induced DNA degradation in different DNA polymerase I mutants of *Escherichia coli* K12, *Biochem. Biophys. Res.*, 77, 220-224 (1977).

- 65) C. Hamelin, F. Sarhan, Y. S. Chung : Induction of deoxyribonucleic acid degradation in *Escherichia coli* by ozone, *Experientia*, **34**, 1578-1579 (1978).
- 66) G. De Mik, Ida De Groot : Breaks induced in the deoxyribonucleic acid of aerosolized *Escherichia coli* by ozonized cyclohexene, *Appl. Environ. Microbiol.*, **35**, 6-10 (1978).
- 67) S. G. Chaney : Effects of ozone on DNA repair synthesis in rabbit lymphocytes, *Toxicology Research Projects Directory*, **4** (4), 1-74 (1979).
- 68) C. K. Kim, D. M. Gentile, O. J. Sproul : Mechanism of ozone inactivation of bacteriophage f2, *Appl. Environ. Microbiol.*, **39**, 210-218 (1980).
- 69) D. Roy, P. K. Y. Wong, R. S. Engelbrecht, E. S. K. Chian : Mechanism of enteroviral inactivation by ozone, *Appl. Environ. Microbiol.*, **41**, 718-723 (1981).
- 70) E. Christensen, A. C. Giese : Changes in absorption spectra of nucleic acids and their derivatives following exposure to ozone and ultraviolet radiations, *Arch. Biochem. Biophys.*, **51**, 208-216 (1954).
- 71) R. Prat, Cl. Nofre, A. Cier : Effects de l'hypochlorite de sodium, de l'ozone et des radiations ionisantes sur les constituants pyrimidiques de *Escherichia coli*, *Ann. Inst. Pasteur*, **114**, 595-607 (1968).
- 72) D. B. M. Scott : The effect of ozone on nucleic acids and their derivatives. In : Aquatic Applications of Ozone, ed. W. J. Blogslawski, R. G. Rice, The International Ozone Institute, Inc., New York, pp. 1-12 (1975).
- 73) K. Ishizaki, N. Shinriki, A. Ikehata, T. Ueda : Degradation of nucleic acids with ozone. I. Degradation of nucleobases, ribonucleosides and ribonucleoside-5'-monophosphates, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 868-872 (1981).
- 74) N. Shinriki, K. Ishizaki, A. Ikehata, T. Yoshizaki, A. Nomura, K. Miura, Y. Mizuno : Degradation of nucleic acids with ozone. II. Degradation of yeast RNA, yeast phenylalanine tRNA and tobacco mosaic virus RNA, *Biochim. Biophys. Acta*, **655**, 323-328 (1981).
- 75) N. Shinriki, K. Ishizaki, A. Ikehata, K. Miura, T. Ueda, N. Kato, F. Harada : Mode of degradation of tRNAs with ozone, *Nucleic Acids Research, Symposium Series No. 10*, 211-214 (1981).

木材熱分解の基礎的研究^{*1} 流動層による熱分解と生成液中の糖の検討

三浦正勝・西崎寛樹

田中龍太郎^{*2}・夜久富美子^{*2}

要 旨

木材などの植物資源は再生産が可能であり、その廃棄物も大量に発生する。これを再資源化し有効利用することは、今日の課題の一つと考えられる。

本報は、熱分解による再資源化のための装置開発と得られる熱分解液の性状の把握を目的として、内径 110 mm の流動層装置にて、木材の回分供給による熱分解実験を行った。温度は、330~530°C で行い、流動層による木材の熱分解は容易であることを確認するとともに、熱分解温度と熱分解生成液の収率、密度、粘度、pH などの関係を検討した。また、生成液のゲルろ過とオルシン硫酸法により、多くの有機物と糖類の存在を確認した。その有機成分の一つが糖類の分析と薄層クロマトグラフィーなどによる分析結果からレボグルコサンであることを確認した。

1 緒 論

木材の熱分解に関する研究の歴史は古く、多くの研究報告がある。これらは木炭の製造、木材の分解速度やその分解機構、熱分解生成物の分析及び不燃化などを目的とするものが多い。しかし、木材質にはセルロース、ヘミセルロース、ペクチン質などの炭水化物とリグニン、樹脂分など多くの成分が含まれているため、その熱分解は単純ではなく、未だ解明されていない点が多いためである。

オイルショック以降、石油情勢の緊迫化によって省資源、廃棄物資源の再利用がさげばれ、石油資源の代替エネルギーとして、石炭や再生産が可能な木材などのバイオマス資源が見直されて研究が進められている。木材の熱分解に関しては芝本、栗山¹⁾が従来の多くの研究業績を整理し、乾留生産物の用途などを示している。熱分解液の利用としては、メタノールや酢酸の回収および酢酸石灰(酢酸カルシウム)からアセトンを製造することなどが一般に知られている。しかし、現在では一部を

除き、これらはほとんど行われていない。これは熱分解生成液が非常に多くの有機成分を含むため、成分分離、分析が非常に困難であることと、木炭の需要が激減したため副産物の生成液が少なく、さらに合成化学が発達し安価にこれらが得られるからであろう。

最近、廃材やバイオマスの有効利用の見地から木材を炭化して活性炭とする研究²⁾や流動層装置を使用した炭化³⁻⁶⁾やガス化^{7,8)}の研究が行われている。

著者らは、セルロース系廃棄物や再生産が可能な植物資源の有効利用と熱分解装置の開発を目的とし伝熱特性の優れた流動層を用いて、木材の熱分解を行った。

本報では、外部熱源を使用しない熱分解処理の可能性を見出すとともに温度条件と生成液の収率、pH、密度、含有成分との関係についての基礎的検討と木材の熱分解生成液には、糖の無水物などを含む可能性があることから糖類の分析も行ったので報告する。

*1 本研究は日本木材学会誌(Vol. 28, No. 10, 1982)に一部発表した。

*2 大阪工業技術試験所

2 実験方法

2・1 供試材料

熱分解に供した試料は、北海道各地に植林され、その量も極めて多いエゾマツ (*Picea jezoensis* Carr), アオトドマツ (*Abies mayriana* Miyabe et Kubo), シラカバ (*Betula platyphylla* Sukatchev ver. *japonica* (Miq.) Hara) の建築廃材とカラマツ (*Larix leptolepis*) を用いた。

2・1・1 供試材の分析

一般に、天然物の分析値は採取地や部位によって異なることが多いため、下記の項目について分析を行った。

(a) 木材分析

水分は JIS P 8002-1959 に基づいて定量した。エタノール・ベンゼン可溶分の定量は 100 メツシュ以下の乾燥試料を約 10 g 精秤し、EtOH : C₆H₆ = 1 : 2 の混合溶媒で、ソックスレー抽出器を用いて約 8 時間抽出後、乾燥し、その減量をエタノール・ベンゼン可溶分とした。また、エタノール・ベンゼン可溶分の抽出液を真空デシケータ中で溶媒を蒸発し、室温乾燥重量を油脂分とした。

Klason-lignin の分析は JIS P 8008-1961 に従い、ホロセルロースは亜塩素酸塩法⁹⁾により定量した。

(b) 還元糖及び構成糖

木材試料 0.5 g からリグニン分を除いた加水分解液を蒸留水で希釈し正確に 1 l とし、この液を糖の分析試料とした。還元糖は Nelson-Somogyi 法¹⁰⁾により測定し、構成糖の分析は Technicon 社製糖

分析システムを基本に中性単糖用に改良したオルシン硫酸法によるシステム¹¹⁾を用いた。分析システムの概要を Fig. 1 に示す。なお、分析所要時間短縮のため試薬等の調製は下記に従った。

a) 試薬

- 1 0.1 M H₃BO₃, pH 8.00
- 2 0.1 M H₃BO₃, 0.05 M NaCl, pH 8.00
- 3 0.1 M H₃BO₃, 0.1 M NaCl, pH 8.00
- 4 0.2 M H₃BO₃, pH 8.00
- 5 0.2 M H₃BO₃, 0.2 M NaCl, pH 9.00

b) 自動グラジエント液調製器へのセットは、下記のとおりでである。

- Chamber 1, 2 : 試薬 1 (50 ml)
 Chamber 3 : 試薬 1 (25 ml) + 試薬 2 (25 ml)
 Chamber 4 : 試薬 3 (20 ml) + 試薬 4 (30 ml)
 Chamber 5, 6, 7 : 試薬 4 (25 ml) + 試薬 5 (25 ml)
 Chamber 8, 9 : 試薬 5 (50 ml)

c) 分析条件は次のとおりである。

- 展開液流量 : 0.75 ml/min
 カラム温度 : 53.5°C
 カラム再生法 : 10% K₂B₄O₇・4 H₂O 液を 0.75 ml/min で 8 時間流した。
 カラムの安定化は再生したカラムに試薬 1 を 1 時間以上流して行った。
 加水分解剤および発色液は、70 vol% H₂SO₄ 2 l に Orcinol 2.0 g を溶解して調製した。

2・2 熱分解実験

2・2・1 熱重量分析 (TGA)

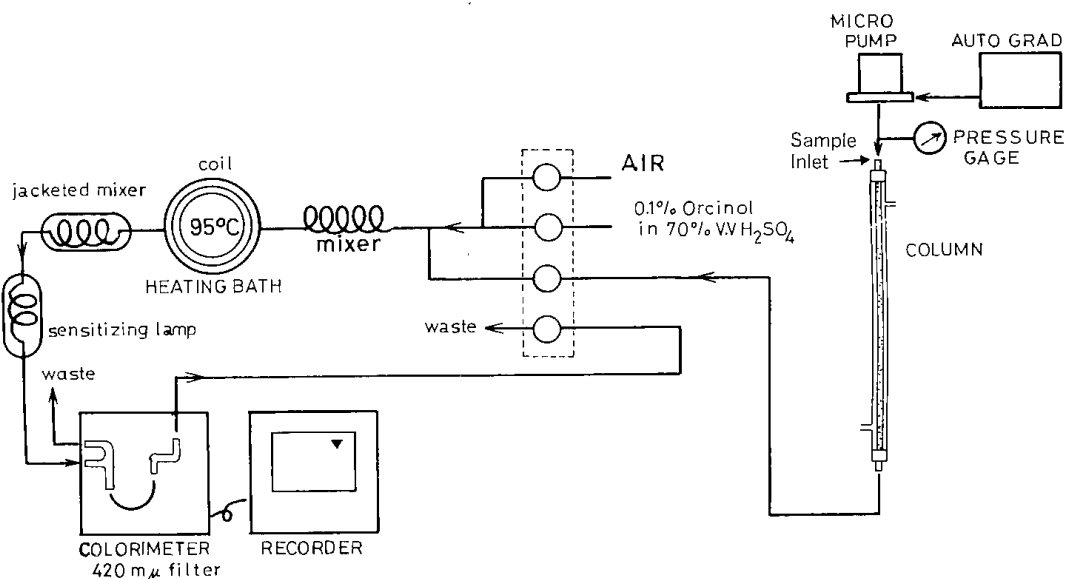


Fig. 1 Analytical apparatus of saccharides

流動層における実験を考察するため、真空理工製の赤外線イメージ炉 (TG 3000) で熱重量を測定した。試料量は約 6 mg, 窒素と空気気流中にて行い、流量は 50ml/min, 昇温速度は 10°C/min で 600°C までの TG 曲線を求めた。

2・2・2 流動層熱分解装置

木材の熱分解は熱伝導が律速と考えられるため、装置は伝熱特性が優れている流動層を用いた。Fig. 2 に熱分解装置の概略を示す。流動層には、内径 110 mm, 長さ 1,300 mm のステンレス管を用い、外壁に電熱ヒーターを巻いた。分散板の位置は下部から 300 mm である。

分散板の孔径は 1 mm, 開孔比は 1% で粒子の落下防止のため分散板上部に 100 メッシュのステンレス製金網を取りつけた。流動層の出口には保温したサイクロンと熱分解生成液の受器を備えた水冷塔を設置した。流動層粒子は、粒径 0.1~0.5 mm (平均 0.25 mm) の豊浦砂を用い、充填層高は分散板から 100 mm である。流動粒子層温度およびフリーボード部の温度は、Fig. 2 中に示す熱電対 T_1 , T_2 により測定した。

2・2・3 熱分解の実験方法

流動層熱分解の実験方法は、Fig. 2 の電熱ヒーターで流動層内粒子を設定温度 (300~500°C) まで加

熱し、層内温度が安定した後、流動層上部より、開孔 5 mm の篩目を通す粒径にまで破碎した木材チップを数十秒以内で投入した。一回に投入した木材試料量は 160 g である。

流動化ガスは、燃焼を抑制し熱分解を優先させるため、最少量の空気とし、その空塔速度 (室温で空筒換算のガス速度) は約 3 cm/sec とした。この速度は実験温度において、粒子の最小流動化速度を上廻る。

2・3 熱分解生成液の分析

木材の熱分解生成液は、木酢液とタールの 2 相に分かれるが、ここでは上澄みの木酢液について、下記項目の分析を行った。

2・3・1 比重、粘度および pH 測定

比重はピクノメータ、粘度は Ostwald 粘度計を用いて温度 30°C で測定した。pH 値は pH 計にて測定した。

2・3・2 紫外・可視吸収スペクトルの測定

ゲルろ過における溶質分の検出波長を決定するため、日立製分光光度計 323 にて木酢液の吸収スペクトルを波長 230~660 nm の範囲で測定した。試料はエゾマツを 430°C で熱分解して得た木酢液の 200 倍希釈水溶液とした。

2・3・3 ゲルろ過による分離、分取

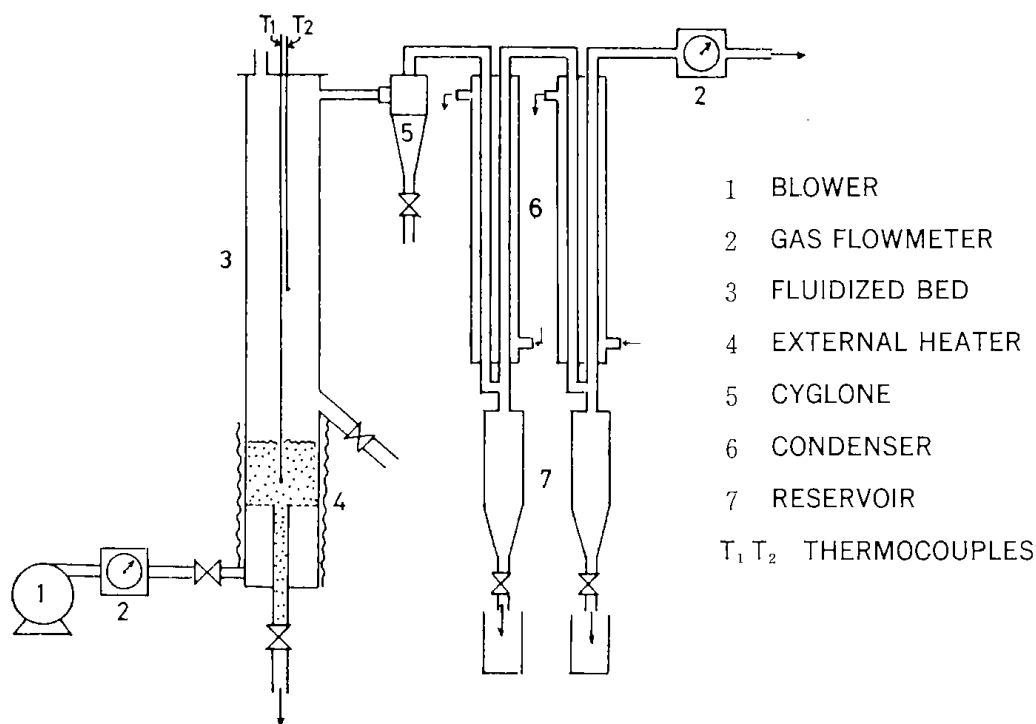


Fig. 2 Schematic diagram of pyrolysis apparatus with the fluidized bed.

ゲルろ過は、Sephadex G 15 を充填した内径 10 mm, 長さ 950 mm のガラス製カラムを用いた。試料はエゾマツを 530°C の温度で熱分解して得た生成液中の木酢液である。注入量は 200 μ l で蒸留水を展開液として室温で分離試験を行った。展開液の流量は 0.34 ml/min である。

分取試験は、同一充填剤の内径 45 mm, 長さ 1000 mm のカラムに同試料を 5 ml 注入し、展開液を 1.57 ml/min 流し、10 分間隔で自動分取を行った。各分取液は、水流ポンプによる減圧下、40°C で約 10 ml に濃縮し、この濃縮液について、色、pH、沈澱物の有無、臭気を調べ性状を概観した。

2・3・5 薄層クロマトグラフィーによる分析

Merck 製の HPTLC プレート・シリカゲル 60 (for nano, TLC 10×10 cm) を使用して、10 倍に希釈した木酢液と 0.2% レボグルコサン溶液をガラスキャピラリーで 1~6 回添付して、両者の比較試験を行った。展開液には酢酸エチル、ピリジン、水の混合液を用い、その比は 8 : 2 : 1 である。発色剤として P・アニシジン塩試薬¹²⁾ を噴霧、130°C で 10 分間加熱して発色させ、分離状態を調べた。

2・3・6 還元剤および中性糖の分析

還元剤の測定は、木酢液を蒸留水にて 100 倍に希釈した液について、還元糖の測定法である Nelson-Somogyi 法¹⁰⁾ に従って行った。吸光度の測定波長は再現性が良い 500 nm とした。中性糖の分析は前

述の 2・1・1 (b) に記した Auto-Analyzer を用いたオルシン硫酸法による構成糖の分析法に従って行い、注入量は木酢液の 200 倍希釈液 100 μ l とした。

3 実験結果と考察

3・1 供試材の分析

水分、リグニン、ホロセルロース、エタノール、ベンゼン可溶分、油脂分、構成糖などの分析結果を Table 1 に示す。水分はエゾマツ、トドマツ、カバともに約 9% である。構成糖値は越島らが示した値¹³⁾ (針葉樹 (モミ、トウヒ、マツ、ツガ、ヒバ) の平均値：ガラクトース 1.24%、グルコース 44.5%、マンノース 10.7%、アラビノース 1.16%、キシロース 7.36%。広葉樹の平均値 (カエデ、カバ、ドロノキ、ニレ)：ガラクトース 1.06%、グルコース 47.2%、マンノース 2.16%、アラビノース 0.52%、キシロース 18.6%) に近似しており、古材でも広葉樹の特徴がマンノースとキシロースの組成比に良く表われている。このことから、構成糖の組成比には、伐採時期や天然曝露が影響を及ぼすことは少ないと考えられる。

3・2 熱重量分析

Fig. 3 に、トドマツの窒素および空気気流中の TG 曲線を示す。窒素気流中では 360°C までに約 70% 重量減少している。360°C 以後では重量減少速度がゆるやかになり、600°C で約 23% の炭化物が残った。

Table 1 Analysis of sample wood.

	Ezomatsu	Todomatsu	Shirakaba
H ₂ O (%)	9.1	9.4	9.1
Ash (%)	0.22	0.51	0.47
Alcohol-benzene extracts (%)	5.66	5.95	6.46
Resin (%)	1.73	3.02	2.24
Klason lignin (%)	30.9	34.5	26.5
Holocellulose (%)	77.7	73.3	79.6
Amount of reducing sugar ^{a)} (after acid hydrolysis) (%)	67.9	69.7	68.4
Sugar composition			
Glucose (%)	46.5	42.4	38.1
Mannose (%)	14.3	12.6	1.6
Xylose (%)	4.7	3.3	19.3
Galactose (%)	2.2	1.9	1.3
Arabinose (%)	1.3	1.1	0.4

a) Determined by Nelson-Somogyi's method as glucose.

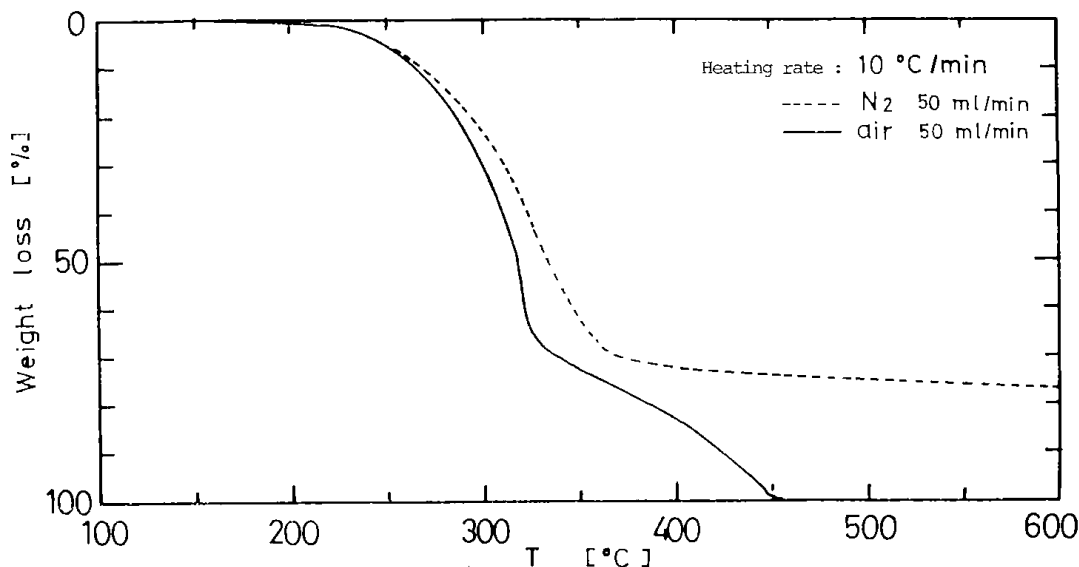


Fig. 3 TG curves of Todomatsu.

空気気流中では、窒素気流中より低温領域で重量減少が進行し、340°Cで約70%減少する。これ以降減少速度が大きく変化し、約450°Cで100%重量減少し完結する。また、窒素、空気気流中とも320°C付近で最大の変化率を示した。これらのことから、両気流中で200°C付近から重量減少が始まり、320°C付近で主な熱分解反応が生じているものと思われる。

また、前報¹⁴⁾によれば木材の熱分解ガスについては、低温域で主に炭酸ガスと一酸化炭素が発生、350°C以上の高温では水素やメタン及びC₂以上の炭化水素が生成する。ガス生成量は300~350°Cの温度条件で木材1g当り80~90mlである。

示差熱測定において、阿部¹⁵⁾、有馬¹⁶⁾は、熱挙動は雰囲気によって異なるが140°C付近で軟化による吸熱があり、その後、発熱を示す2~3のピークがあると報告している。これら発熱ピークの一部は雰囲気に関係なく重量減少速度が大きくなる温度範囲200~360°Cに存在している。又、木材の発熱現象があることは、空気を遮断した325~535°Cの乾留実験において、木材が加熱炉温度より高温を示した報告¹⁷⁾からも明らかである。

以上、熱重量分析の実験結果および阿部¹⁵⁾、有馬¹⁶⁾らの結果から木材の熱分解について、次のことが推定できる。

1)炭化物が空気気流中においても温度320°C~450°Cで原料木材の数%~30%得ることができる。2)酸素の存在により、重量減少はより低温域で促進される。3)重量減少率の大きい温度範囲は

空気気流中で約250~350°C、窒素気流中で約250~320°Cであり、この温度範囲では発熱反応が起り、特に空気気流中では発熱が大きい。

3・3 流動層による熱分解実験

木材チップ投入前後における流動層内の温度記録例をFig. 4に示す。粒子層及びフリーボード部の温度は、分散板から50mmと500mm直上部の温度である。層内温度430°Cの場合には、試料投入により温度は一時的に約320°Cまで急降下するが、その後、急上昇し設定温度を越えて、試料投入から10分後に最高温度の約600°Cを示した。20分と30分後付近では温度降下の勾配が小さくなり、温度が一時停滞する傾向があるが、約40分後に試

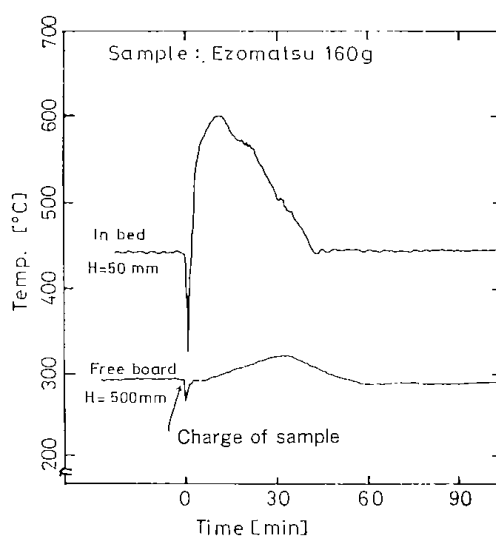


Fig. 4 Temperature changes in the bed and free board caused after charging the sample.

料投入前と同じ温度に戻り安定する。一方、フリーボード部の温度は 290°C で安定していたのが試料投入により一時的に急降下し、その後、ゆるやかに上昇し、約30分後に最高温度の 330°C を示し、以後次第に降下して 1 時間後に試料投入前の温度となり安定する。

流動層内の温度記録と先の熱重量分析からこの実験結果を考察すると試料投入後、層内温度が一時的に降下したのは常温の試料が昇温する顕熱、含有水分の蒸発潜熱および 200°C 以下にある吸熱反応による。

ここで、1 回に供給した木材 160 g が完全燃焼するのに必要な理論酸素量を求めると約 184 l である。この酸素量を流動化ガスの空気量から得るには、空気の線速度が 3 cm/sec であるから約51分の時間がかかることになる。(但し木材の元素組成比を C : H : O = 48.86 : 5.96 : 44.85¹⁸⁾、木材の水分を 9%、流動層内径 110 mm 空気比を 1 とした。)

このことから、設定温度より約 150°C 高い最高温度 600°C を示した10分後には、燃焼に必要な酸素量を十分に供給しておらず、層内部は木材の熱分解による水蒸気や、炭酸ガス、一酸化炭素及び炭化水素などが盛んに発生し、酸素濃度が希薄な状態である。従って、燃焼は抑制され最高温度をもたらした熱量は、阿部¹⁵⁾、有馬¹⁶⁾ が報告している発熱ピークと流通空気による酸化反応が原因と考えられる。

一方、粒子層の温度上昇に較べフリーボード部の温度変化が小さいのは、粒子層から約 40 cm 離れているために発生した反応熱の影響は間接的であり、さらに装置の放熱と多量の熱分解蒸気の通過が原因と考えられる。

試料投入から20分後では、すでに熱分解生成液の大部分が留出した後であった。このことから、20分過ぎには木材の熱分解がほぼ終了し、この後炭化物の燃焼が起きたと仮定すれば、炭化物は流動粒子の上部に浮遊し、その燃焼による発生熱は粒子層内よりフリーボード部に影響をおよぼす。

(炭化物が浮遊することは、著者らの二次元流動層による熱分解の観察結果から明らかである。つまり、木材チップの炭化物は流動層内において流動化ガスが少く流動化が比較のおだやかな場合には粒子の上部に大部分が浮遊する¹⁹⁾。)

流動層の実験結果は、先の熱重量分析の項で推測した1)~3)と矛盾しない。さらにこの結果から

次のことが推定できる。

木材の発熱反応の熱量を主に利用し、不足分は部分燃焼によって補うことによって、熱分解液と炭化物を外部熱源なしで得ることが可能である。つまり、木材の連続供給によって、スタートアップ以降は外部からの熱を必要とせずに、装置内部の木材の酸化反応による熱によって、連続的に熱分解液と炭化物を得ることができる。

3・4 熱分解液の性状

木材の熱分解液の外見は、前報¹⁴⁾の回分装置によって得た乾留液や栗山²⁰⁾が報告した液と同様、木酢液と沈降するタール層からなっている。

木酢液は、生成直後では淡黄色から茶褐色透明であるが経時変化があり、次第に暗黒色不透明となった。木酢液を除く 10~20% の沈降する茶褐色不透明なタールは別途行った発熱量の測定結果で約 4300 Kcal/kg の発熱量を示したことから、燃料への利用が考えられる。

3・4・1 収率、密度、粘度、pH

Fig. 5 に、熱分解温度と液収率及び上層の木酢液の密度と比粘度との関係を示す。得られた熱分解液の収率、密度、比粘度が最大となる温度は、ほぼ一致し 450°C 付近であった。これ以上の高温における分解では、液収率が低下して、ガス化が進行する。針葉樹のトドマツとエゾマツとの相違は、当実験範囲では認められなかったが、広葉樹のカバとは明らかに異なっていた。例えば、トドマツの熱分解液の比粘度が 2.4 に対し、同条件における

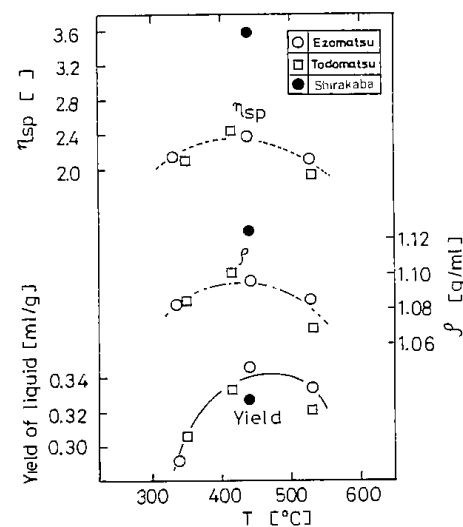


Fig. 5 Yield (Y), density (ρ), and viscosity (η_{sp}) of the distillate with various bed temperature levels.

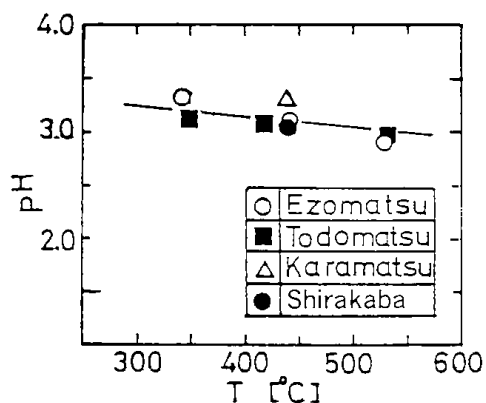


Fig. 6 Relationship between pyrolysis temperature and pH of the distillate.

カバの値は3.6であり、大きな差を示した。

Fig. 6 に、木酢液の pH と熱分解温度との関係を示す。木酢液の pH は2.9~3.4の酸性であり、熱分解温度が高い条件では pH が低く酸性が強くなる傾向を示し、有機酸の増加が考えられる。

3・4・2 ゲルろ過による成分分離と分取

紫外、可視吸収スペクトルの測定結果では、230~300 nm までの吸光度が大きいが特定の吸収ピークは見られなかった。

420~620 nm の波長域では、吸光度は極めて小さ

い。従って、ゲルろ過のモニターの測定波長を 280 nm とした。

エゾマツを 530°C で熱分解して得た木酢液を Sephadex G15 カラム(直径: 10 mm, 長さ: 950 mm)に通した場合のクロマトグラフを Fig. 7 に示す。このクロマトグラフから Sephadex G15 で木酢液中の数成分を分離できることがわかった。このため、容量の大きな同充填カラム(直径: 45 mm, 長さ: 100 mm)で分取試験を試みた。その結果、多少分離度が異なるが類似のクロマトグラフが得られ、試料注入後の約15時間から30時間に留出した。Fig. 7 中の 1~9 の成分を分離・分取した。各分取液量は 80~250 ml で、これらの液を減圧下、40°C にて約 10 ml に濃縮し、pH, 色, 臭気などの性状を調べた。その結果を Table 2 に示す。濃縮液はいずれも黄色であるが、その濃淡の順位が明確であった。濃淡の順位を順序に従って数字にて Table 2 に示す。Table 2 中の試料 No. 3 の濃縮液が数字 1 であり、最も濃い黄色を示し、試料 No. 4 が数字 9 で最も透明度の高い水に近い淡黄色を呈していることを示す。濃縮液の特徴は臭気に良く現われ、刺激臭、芳香臭、糖を焼いたような甘い香りを有するなど、それぞれ明らかに異っていた。

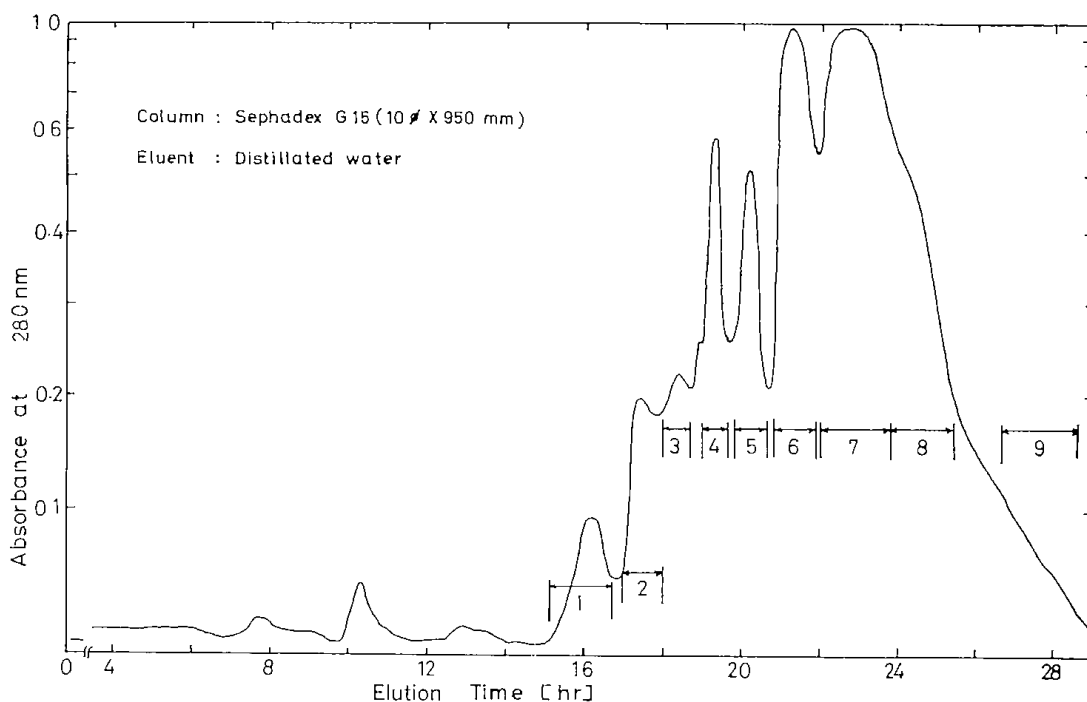


Fig. 7 Gel-permeation chromatogram of pyrolytic liquor from Ezomatsu pyrolyzed at 530°C.

Table 2. Characteristics of the fractions separated by gel-permeation chromatography.

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Molecular Weight	Greater ← → smaller								
pH ^{a)}	5.2	4.5	6.0	3.2	2.8	4.0	4.0	5.0	6.0
Color (yellow)	4	2	1 (dark)	9 (light)	7	8	3	5	6
Precipitate	No	Some	Some	No	No	No	No	No	No
Turbidity	Yes	Yes	Yes	Some	No	No	No	No	No
Oder	Slightly burnt	Sour (slightly irritating)	Strongly irritating	Sour (irritating)	Slightly aromatic	Sweetly aromatic	Like burnt sugar	Sweetly aromatic	Slightly aromatic
Volume before concentration	157ml	157ml	173ml	79ml	173ml	126ml	267ml	251ml	141ml

Sample: Pyrolygneous liquor 5 ml (Todomatsu 530°C)
Column: Sephadex G 15

Eluent: Distilled water 1.57 ml/min

a) By Toyo-made Universal test paper (pH 1.0-12.0)

3・4・4 還元剤の測定

Nelson-Sonogyi 法の還元糖の測定によって求めた熱分解生成液中の還元剤濃度と熱分解温度との関係を Fig. 8 に示す。この方法で測定できる還元剤とはカルボニル基を有する物質である。例えば、糖類、カルボン酸、ケトン、アルデヒドなどである。これらの濃度は Glucose の検量線により求め、Glucose 換算値で示した。Fig. 8 は、高温で得た木材の熱分解液ほど高い濃度になる傾向を示し、カルボニル化合物が多く含まれることを示している。

3・5 薄層クロマトグラフィーによるレボグルコサンの分析

Pictet²¹⁾ らは、セルロースの真空熱分解によって

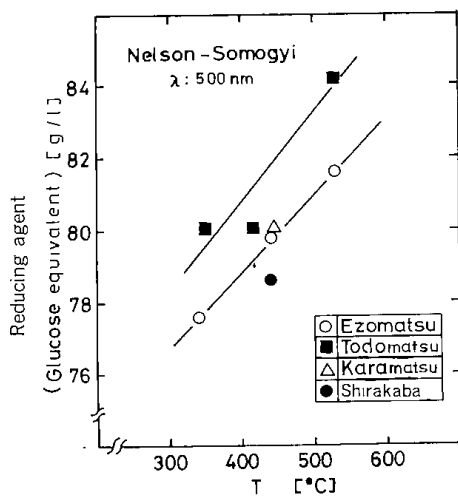


Fig. 8 Relationship between pyrolysis temperature and reducing agent concentration of distillate

糖の無水物であるレボグルコサンを得たことを報告している。この物質を常圧で熱分解するとセルロースの熱分解の場合と同様な物質が得られたことから、レボグルコサンはセルロースの一次分解物であると報告している。Shafizadeh²²⁾ らは Fig. 9 に示したセルロースの熱分解機構を示し、レボグルコサンの生成は高真空においてセルロースから直接か、または中間体を経て生成するとしている。

これらの知見から、熱分解液中のレボグルコサンの存在を検討した。

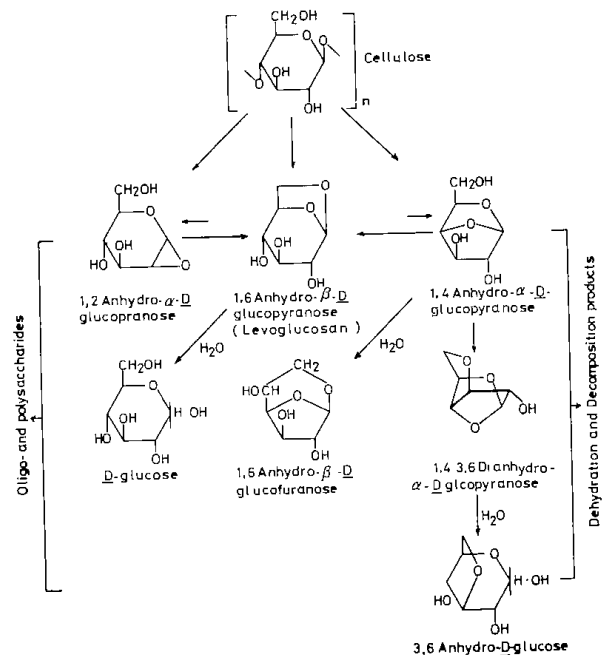


Fig. 9 Chemical pathways in the pyrolysis of cellulose proposed by Fred-Shafizadeh et al.

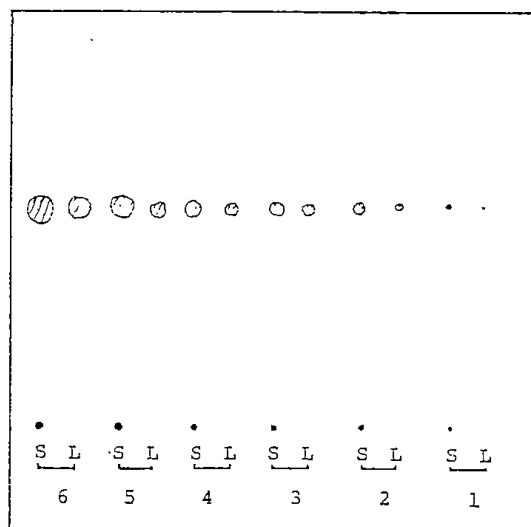


Fig. 10 Analysis of levoglucosan and pyrolytic liquor by TLC

S: Ezomatsu 430°C pyrolytic liquor (1 ml/H₂O 9 ml)

L: Levoglucosan (1.96 mg/H₂O 1 ml)

Number: Drops of sample

Plate: HPTLC plates Silica gel 60 for nano-TLC

Developer: CH₃COOC₂H₅: C₅H₅N: H₂O = 8: 2: 1

Spraying reagent: p-anisidin-H₂SO₄

Heat: 130°C, 10 min

Fig. 10 に、エゾマツを 430°C で分解し生成した液と、レボグルコサンの標準液を展開させた薄層

クロマトグラムを示す。

標準物質のレボグルコサンは、完全に展開され添付場所から約 42 mm ($R_f=0.525$) の位置に集中している。一方、熱分解液では、添付位置のタールの着色度が最も濃いが連続的に展開し、特に添付場所より 42 mm の位置を中心に相当量の発色が認められた。

この分析結果および GC による分析結果²³⁾ から、セルロースの一次分解物であるレボグルコサンの存在を確認した。

3・6 中性糖およびレボグルコサンの分析

Fig. 11 に、エゾマツを 530°C で熱分解し、得た木酢液と糖類の分析結果を示す。クロマトグラフ中の実線は熱分解液、破線は糖の標準液の分析結果である。図中、1 のピークはフルフラールであり、木酢液中に若干存在することが認められたが、マンノース、アラビノース、ガラクトース、キシロース、グルコースなどの単糖類は認められなかった。しかし、早い時間に溶出して、オルシン硫酸試薬に発色する 2 つの大きな未知ピークの存在が認められた。

Fig. 12 に、レボグルコサン標準液のオルシン硫酸法による分析結果を示す。レボグルコサンの溶出パターンは、溶出液の H₃BO₃ 濃度を 1/10、または、水だけにしても変化せず、面積係数は 11.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。先に示した Fig. 11 中の b のピーク

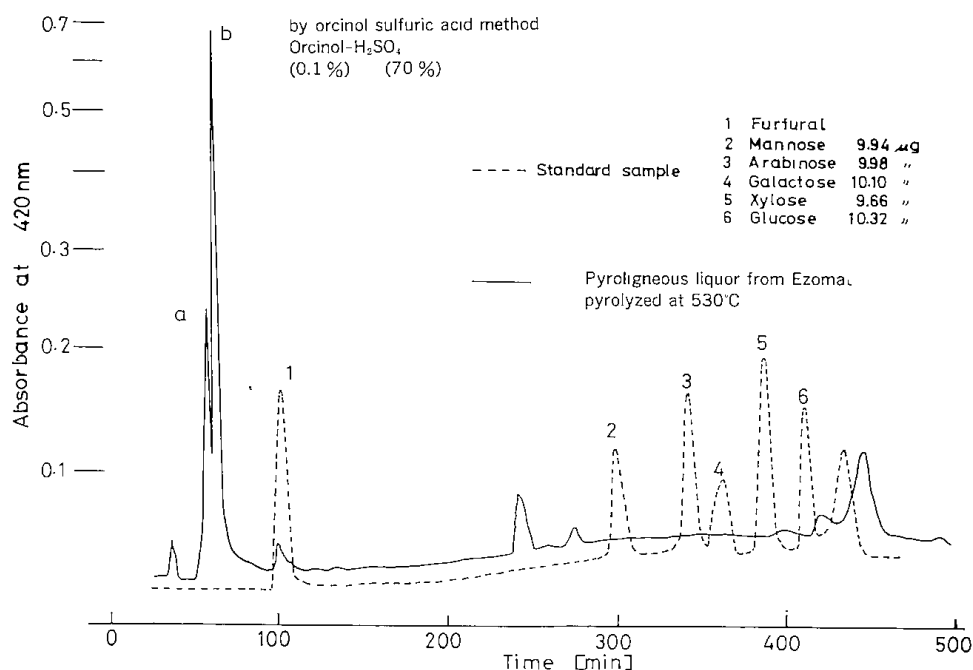


Fig. 11 Ion exchange chromatography of pyrolytic liquor and standard saccharides

(32)

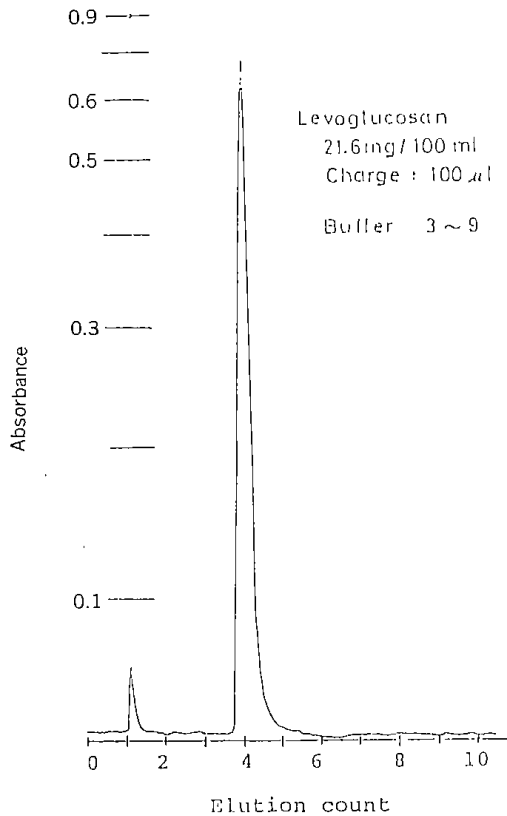


Fig. 12 Chromatograms of standard sample (Levoglucosan)

がレボグルコサンの保持時間(Rt)と一致した。木酢液中には約2%含有していることがわかった。尚、Fig. 11, 中の a の物質は経時変化が認められ、一年間で約3倍に増加した。

熱分解実験から1ヶ月以内にオルシン硫酸による発色率をグルコースによって検量し、そのグルコース換算値と熱分解温度との関係を Fig. 13 に示す。Rt が64分の物質はレボグルコサンであり、分解温度が高くなると生成量が多くなる傾向を示した。Rt が103分の物質はフルフラールであり、その生成量は熱分解温度の影響が小さく、ほぼ一定である。他のピークは標準試料とは保持時間が異なる不明成分である。Rt 238分と Rt 444分の濃度曲線は、先に Fig. 5 に示したエゾマツの収率や粘度、密度曲線と類似していることから、この不明成分の濃度がこれらの物性値に影響を与えているとも考えられる。

Fig. 13 に示したエゾマツ熱分解液中のグルコース換算値の総和は、Fig. 8 の還元剤としてのグルコース換算値より多い。これは、Fig. 8 に示した値はアルドースの定量法によるものであるのに対し、

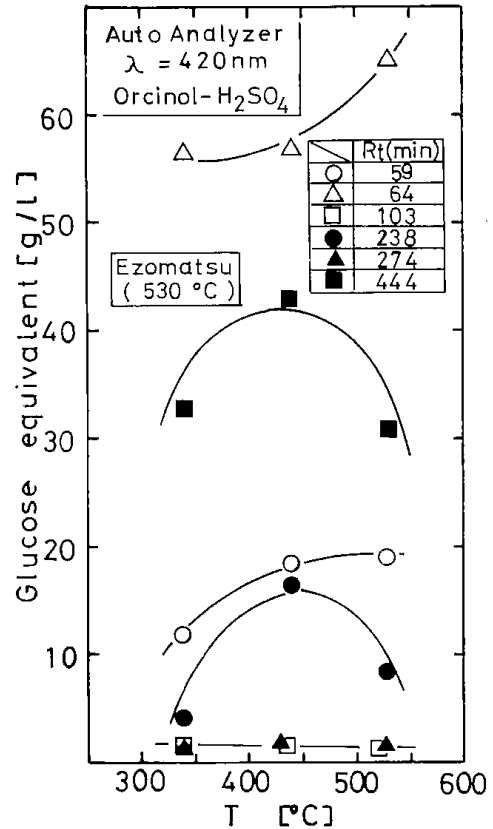


Fig. 13 Relationship between sugar value of glucose equivalent in the pyrolytic liquor and pyrolysis temperature (by orcinol sulfuric acid method)

Fig. 13 のオルシン硫酸法による値はフルフラール誘導体の定量法であり、これらの測定法によって検出される化合物が異なるためである。

少量ではあるがセルロースの一次分解物のレボグルコサンが常圧の流動層による熱分解によって生成した。流動層における熱分解では、生成するガス状物質が流動化ガスにより、すみやかに反応系外へ輸送されるため、減圧装置を除く他の装置に比べ、反応系内での滞留時間は短い。また、流動化ガス量が一定の場合、高温では体積膨張により層内のガス速度が早くなり、生成物の滞留時間は温度が高い条件ほど短くなる。このため、層内で生成したセルロースの一次分解物であるレボグルコサンが流動化ガスによって反応系外に輸送され、高温ほどその濃度が高くなったと考えられる。

4 結論

流動層を用いて木材チップの熱分解を行い、温度条件と生成液の性状を実験的に検討し、下記の結論を得た。

1) ホロセルロース, リグニン, 灰分, 構成糖などの分析値は, 伐採時から数年経過した廃材であっても, 樹種が同じであれば, 従来の文献値と大きな差はない。

2) 木材は, 低流速の空気を流動化ガスとした流動層において容易に分解され, 原料木材の含有水分によっても異なるが 30%程度の収率で熱分解液を得ることができる。

3) 試料の回分供給により木材の発熱現象が認められた。流動層でその反応熱と炭化物の一部の燃焼によって, 木材の熱分解を外部加熱なしで炭化物と熱分解液を連続的に得ることができると考えられる。

4) 熱分解液が最大収量を示す温度は, マツ材で約 450°C であり, 供給原料 100 g に対して約 35 ml の熱分解液を得ることができた。450°C 以上の高温では液収率が下り, ガス化率が高くなる。

5) 熱分解液の密度, 粘度は熱分解温度が約 450°C で極大値を示し, pH 値は 3.0 で高温ほど酸性が強くなる傾向を示した。

6) 生成液の分析から, 多数の有機成分の存在が認められ, 糖, 薄層クロマトグラフィー及び GC の分析結果から, 糖類の存在を確認した。その一つが糖の無水物のレボグルコサンである。その濃度は約 2% であり, 流動層における分解温度が高いほど増加する傾向を示した。

文 献

- 1) 芝本武夫, 栗山旭: “木材炭化”, 朝倉書店, p. 74, (1952)
- 2) 今瀬亘: 大工研活性炭素研究会第34回講演会資料, p. 28 (1975)
- 3) 三井茂夫: 木材の研究と普及, 1977, 2月号, p. 9 A
- 4) 三井茂夫: “同上”, 1977, 3月号, p. 4 A
- 5) 竹下武成, 安富俊雄, 横田貞治: 粉体工学研究会誌, 12, 199 (1975)
- 6) 石橋一二, 野田良男, 細田英雄: 紙パ技協誌, 29, 42 (1975)
- 7) Steven R. Beck and Maw Jong Wang: Ind. Eng. Chem. Process. Dev., 19312 (1980)
- 8) 追田章義ほか3名: 化工協会, 第44年会研究発表講演要旨集, p. 185 (1979)
- 9) 戸田久昭: “木材化学(下)”, 右田伸彦, 米沢保正, 近藤民雄編, 共立出版, p. 7 (1968)
- 10) 阿武喜美子, 瀬野信子: “別冊 蛋白質・核酸・酵素”生物化学実験法 Vol. 11, 糖質実験法, 共立出版, 東京 p. 13 (1968)
- 11) R. Tanaka et al.: cellulose Chem. Technol., 14, 859 (1980)
- 12) L. Hough, J. K. N. Jones: Meth. Carbohyd. Chem., 1, 21 (1962)
- 13) 越島哲夫ほか4名著: “基礎木材工学”, フタバ書店, p. 19 (1973)
- 14) 三浦正勝, 西崎寛樹, 遠藤一夫: 化工協会第44年会講演要旨集, p. 187 (1979)
- 15) 阿部房子: 木材誌, 14, 98 (1968)
- 16) 有馬考礼: 木材誌, 19, 443 (1973)
- 17) 三浦正勝, 西崎寛樹, 加我晴生: 木材誌, 26, 728 (1982)
- 18) 里中聖一: 北大農学部演習林研究報告 第22巻第2号, p. 621 (1963)
- 19) 西崎寛樹ほか3名: 化工協会第14回秋季大会 研究発表講演要旨集, p. 731 (1980)
- 20) 栗山旭: “木材化学(下)”, 右田伸彦, 米沢保正, 近藤民雄編, 共立出版, p. 93 (1968)
- 21) A. Pictet, J. Sarasin: Helv. Chem. Acta, 1, 87 (1918) [栗山旭: “木材化学(下)”, 右田伸彦, 米沢保正, 近藤民雄編, 共立出版, p. 66 (1968)]
- 22) Fred Shafizadeh, Todd G. Cochran, Yosio Sakai: AIChE Symposium series, 75, 24 (1979)
- 23) 三浦正勝, 加我晴生, 西崎寛樹: 木材誌投稿中

Fundamental Study of wood Pyrolysis Pyrolysis by a fluidized bed examination of saccharides in the pyrolygneous liquor

Masakatsu MIURA, Hiroki NISHIZAKI
Ryutaro TANAKA* and Fumiko YAKU*

Plant resources, such as wood, are reclaimable after once used, and there is a huge public discharge of waste of this kind. It is one of the problems of the day, how to reuse them as resources efficiently.

For the purpose of developing an apparatus to turn the waste into resources again by pyrolysis and of clarifying the properties of the pyrolytic liquid products obtainable from the apparatus, pyrolysis tests were conducted at temperatures of 350-530°C using a 110 mm (inside diameter) fluidized bed and a batch-feeding of wood. This report, as a result, confirms (1) that the pyrolysis of wood chips by a fluidized bed is easy, and (2) the yield, density, viscosity, pH, and so forth of the liquid products. It was also confirmed by gel-permation chromatography and orcinol-sulfuric acid method that many kinds of organic matter and saccharides were contained therein. As one of the ingredients, the existence of levoglucosan was recognized from the results of saccharides analysis and thin-layer chromatography.

*大阪工業技術試験所 Industrial Research Institute, Osaka, Midorigaoka 1, Ikeda, Osaka 563

報 文

熱天秤による北海道産木材の熱分解特性

野田良男 石橋 一二

1. 諸言

近年、バイオマス研究の一環として、再生産できる森林資源の有効利用法が強く望まれている。木材は、古くから木炭の製造、パルプ、木製品など多くの利用がなされたが、例えば木炭の製造は1957年代では、世界の木炭総生産量のうち日本は1/3の153万 ton/年¹⁾が生産されていたが、その後石炭、石油等に燃料の転換が計られ現在では37,505 ton/年を切っている²⁾。木炭の生産量の減少と副生物の生成液が不均質なため、メタノール回収、木酢などの製造等が後退した。さらに、合成化学の発達は石油製品から安価に他の副成品も生産されることも原因となった。

オイルショック以降、上にのべた資源の有効利用法としてガス化^{3,4)} 燃料化⁵⁾ など林産資源のエネルギー化が進められている。我々は、すでに林産及びパルプ工場廃棄物を用い流動層による活性炭の製造を試みてきた^{6,7,8)}。これらは、熱分解時の炭化物を原料とするものであり、出発原料である木材の熱分解に関する資料が重要となる。本報では、

上にのべた活性炭原料のみではなく、道産資源の将来の利用法の基礎的な資料を作成することを目的として、主に道産木材について熱天秤を用い熱分解時の木タール量と残渣物量を求めた。道産木材については、上にのべた報告はほとんどなく、わずかにミズナラ(Quera Monglica Var Grosserrata)の芯材部を用い、電気炉(窒素気流中)によって炭化温度と炭質の影響を調べた里中⁹⁾の報告がみられる程度であり、本報の系統的な試験結果は意義があるものと考えられる。

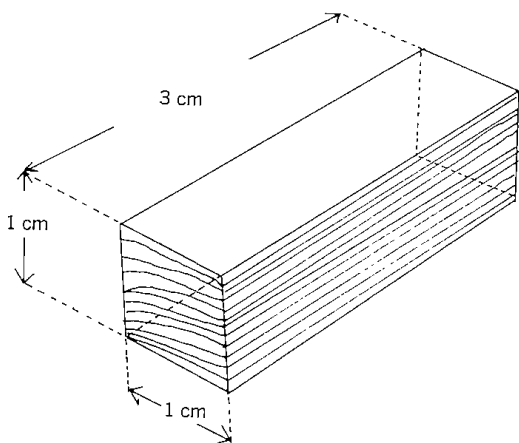
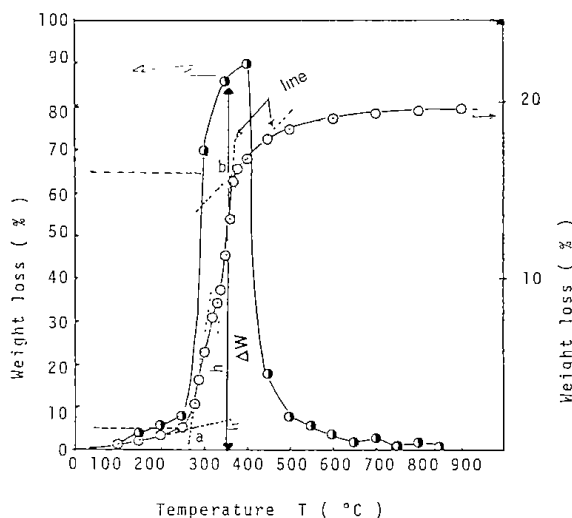


Fig. 1 Sample



Sample Name : Shirakaba
 Sample Weight: 1g
 Heating Rate : 5°C/min
 Flow Rate of Nitrogen : 100ml/min

Fig. 1-1 Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry Curve of Woods. by Ôhuchi, Handa, Fuel, 38, 429, (1959)

2. 実験

2. 1 試料及び試料調整

試料は、道産材(広葉樹, 針葉樹)及び南洋

Table 1a Species of woods analyzed thermally

Common Name	Family Name	Botanical Name	
1. Buna	Fagaceae	Fagus crenata Blume	Hardwoods
2. Mizunara	Fagaceae	Quercus monogolia FISH. va. grosserrata REHD. et WILS.	
3. Kuri	Fagaceae	Castanea crenata SIEB. et. ZUCC.	
4. Asada	Betulaceae	Ostrya japonica SARG.	
5. Shirakaba	Betulaceae	Betula platyphylla SUKATCH. var. japonica HARA.	
6. Dakekanba	Betulaceae	Betula ermanii Cham.	
7. Ezoyamazakura	Rosaceae	Prunus sargentii REHI.	
8. Shiurizakura	Rosaceae	Prunus ssiori Fr. Schem.	
9. Itayakaede	Aceraceae	Acer mono MAXIM.	
10. Aodamo	Oleaceae	Fraxinus lanuginosa KOIDZ.	
11. Katsura	Cercidiphyllaceae	Cercidiphyllum japonicum SIEB. et. ZUCC.	
12. Keyaki	Ulmaceae	Zelkova serrata MAKINO.	Softwoods
13. Shinanoki	Tiliaceae	Tilia japonica SIMK.	
14. Harienju	Leguminosae	Robinia pseudoacacia Linn.	
15. Popula	Salicaceae	Populus nigra Linn.	
16. Tochinoki	Hippocastanaceae	Aesculus turpiniuta BLUME.	
17. Ezomatsu	Pinaceae	Picea jezoensis CARR.	
18. Karamatsu	Pinaceae	Larix leptlepis GORD.	
19. Todomatsu	Pinaceae	Abies sachlinensis MASTER.	
20. Scots pine	Pinaceae	Pinus sylvestris L.	Hardwoods (Tropical)
21. Ipil-ipil	Leguminosae	Leucaenaglauca (L.) Benth.	
22. Bakauan	Rhizopharaceae	Rhizophara condelaria	
23. Malabayabas	Myrtaceae	Tristania pelawan Memm.	
24. Mayapis	Diperocarpaceae	Shorea squamata (Turez) Dyer	

材24種の芯材部(heartwood)を用いた。Table 1a, 1bには、これらの学名及び産地、伐採年月を示した。

試料調整は、Fig. 1に示すように1 cm×1 cm×3 cm(半径方向×切線方向×繊維方向)の直方体とした。調整された試料は、デシケーターに入れ上部より真空ポンプで72時間吸引したのち実験に供した。

2. 2 実験装置及び実験方法

実験に使用した熱天秤は、島津製作所製DT-31型を用いた。Table 2にはこれらの仕様を示した。試料量は、調整した試料片を1 gに切断して用いた。測定条件は、窒素気流中(100 ml/min)、昇温速度5 °C/minとした。

各試料は熱天秤の熱重量測定(Thermogravimetry: TG)*¹及び微分熱重量測定(Derivative Thermogravimetry: DTG)*²の各曲線を求め、木タール量(%^{9,10})は、Figs. 1-1に示したTG曲線上の変曲点($b-a=\Delta W$)より作図によって求めた。また、木タール量の最大の発生点の温度は、DTG曲線上のピーク点とした。

なお、木タールの発生点が1つ以上ある試料は、TG曲線上の重量減少を求めその和を木タール量として%で表示した⁹⁾。

熱天秤の構成をFigs. 1-2に示した。Figs. 1-3は天秤の重量補償部であり、試量重量によってFigs. 1-4に示すような構成で使用する。

*^{1,2} TG, DTGの略称すべてICTA標準委員会(International Confederation for Thermal Analysis:)の勧告に従った。

Table 1b Felled place and period

Woods species	Felled place	Diameter (cm)	(Yrs.)	Felled period
1. Buna	Oshima tobetsu (Hokkaido's Forest)	35	120	56.4
2. Mizunara	Tomakomai (Hokkaido's Forest)	28	100	56.3
3. Kuri	Hakodate (Hokkaido's Forest)	25	90	55.10
4. Asada	Tomakomai (Hokkaido's Forest)	25	100	56.4
5. Shirakaba	Sapporo (Private Forest)	15	20	55.10
6. Dakekanba	Tomakomai (Hokkaido's Forest)	25	80	56.3
7. Ezoyamazakura	Tomakomai (Hokkaido's Forest)	17	17	56.3
8. Shiurizakura	Urahoru (Hokkaido's Forest)	25	70	56.10
9. Itaya kaede	Tomakomai (Hokkaido's Forest)	28	100	56.3
10. Aodamo	Urahoru (Hokkaido's Forest)	23	80	56.10
11. Katsura	Gunma (Private Forest)	25	80	49.8
12. Keyaki	Gunma (Private Forest)	25	90	49.8
13. Shinanoki	Tomakomai (Hokkaido's Forest)	27	90	56.3
14. Harienju	Sapporo (Private Forest)	28	22	55.10
15. Popula	Asahikawa (Private Forest)	50	100	56.1
16. Tochinoki	Gunma (Private Forest)	20	50	49.8
17. Ezomatsu	Tomakomai (Hokkaido's Forest)	27	90	56.3
18. Karamatsu	Tomakomai (Hokkaido's Forest)	17	30	56.3
19. Todomatsu	Tomakomai (Hokkaido's Forest)	25	100	56.3
20. Scots pine	Scotland (Foreign woods)	30	120	49.8
21. Ipil-ipil	Philippine (Foreign woods)	15	10	52.11
22. Bakauan	Philippine (Foreign woods)	10	10	52.11
23. Malabayabas	Philippine (Foreign woods)	18	25	52.11
24. Mayapis	Philippine (Foreign woods)	—	—	52.11

Table 2 Specifications of Thermal Balance

Model Name	: TGA—31
Balance Suspension Method	: Taut Band Method
Sample Quantity	: Max. 10 g
Normal Temperature	: Room Temp.—100°C
Atmosphere	: in air or Nitrogen
Flow Rate of N ₂	: 100 ml/min
Heating Rate	: 0.5, 1.0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50°C/min
Sensitivity	: 0.05 g

3. 実験結果と考察

3. 1 Table 1a, 1b に示した試料について、科別ごとのTG, DTA 曲線を求め、その結果を Figs. 2~16 に示した。TG 曲線より求めた木タール量を Table 3 に示した。

広葉樹では、42.1~67.8%、針葉樹 47.0~51.3% および南洋材は 39.8~55.4%であった。通常、木材

組成成分の熱分解は始めに主として 200~260°C でヘミセルロース（主としてペントサン）が分解し次いでセルロース(240~300°C)さらにリグニンが 280~500°C で分解する。セルロースの分解は激しく、リグニンの分解は緩慢であると報告されている^{11,12)}。

また、一般的には我が国の広葉樹中のリグニン含有量は 18.9~26.9%、針葉樹 20~34%また南洋

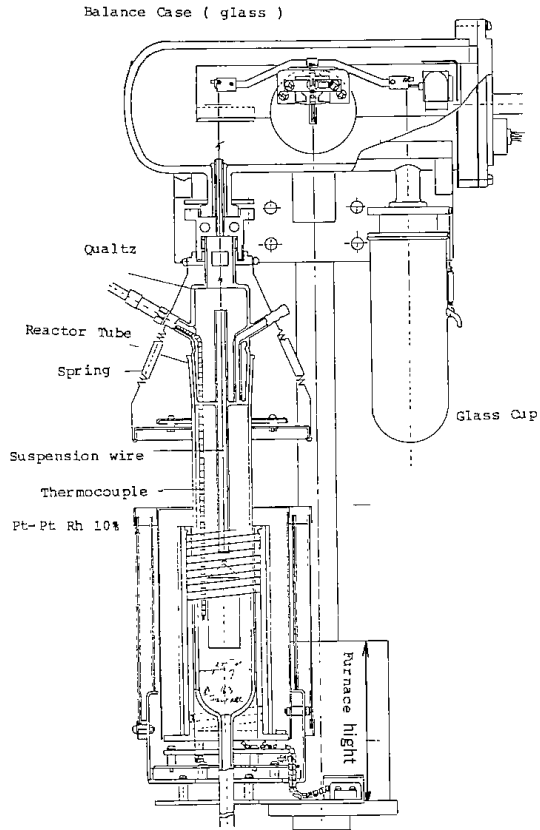


Fig. 1-2 Thermal Balance

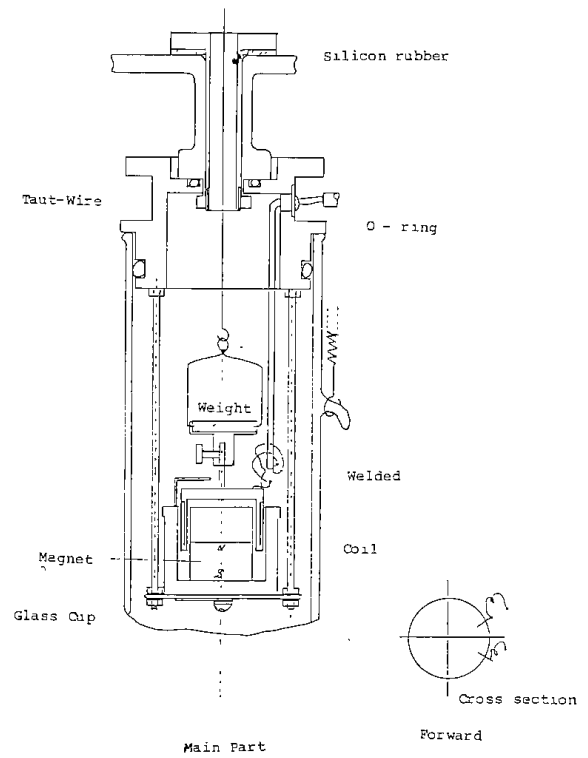


Fig. 1-3 Main Part

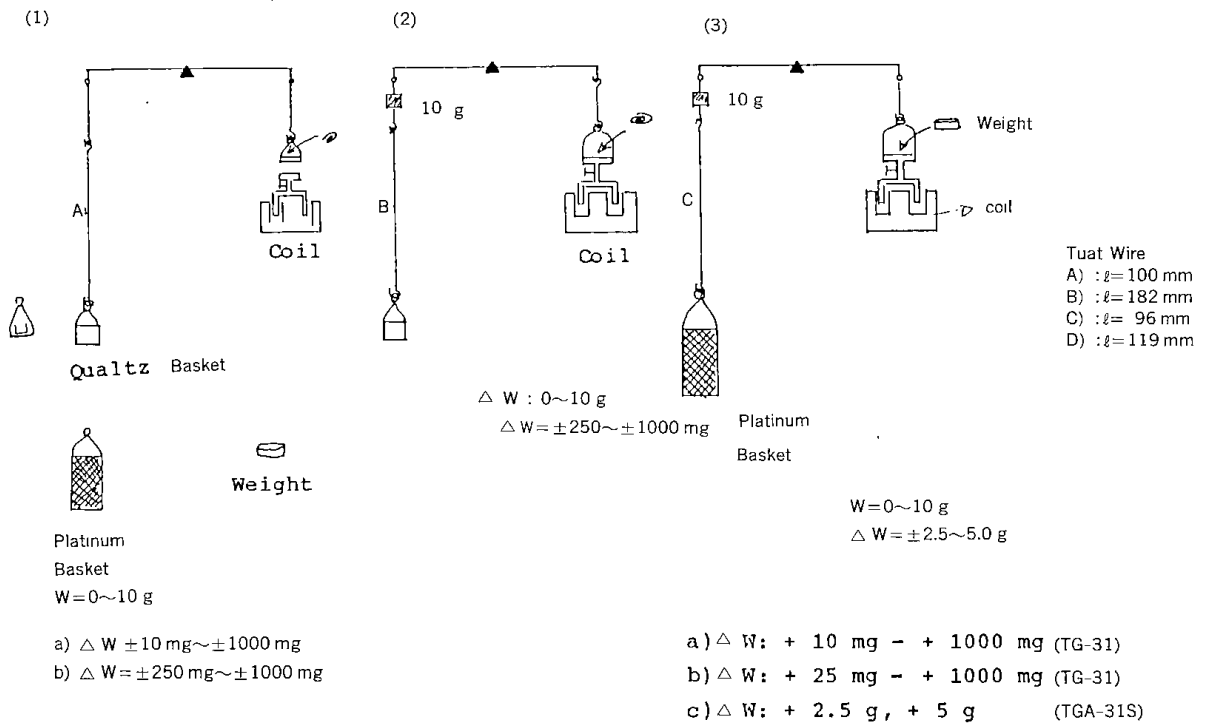
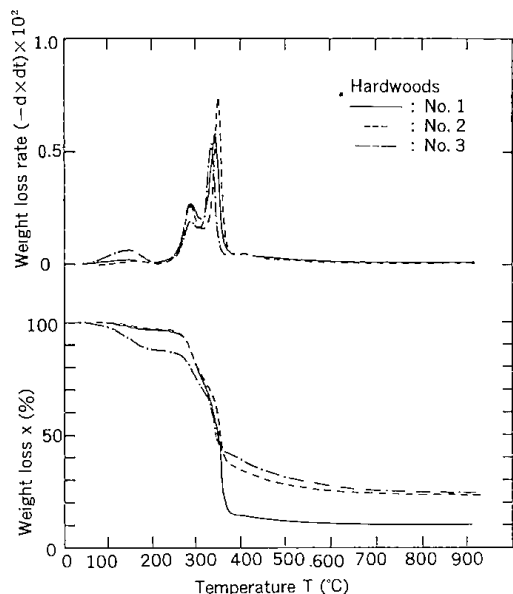
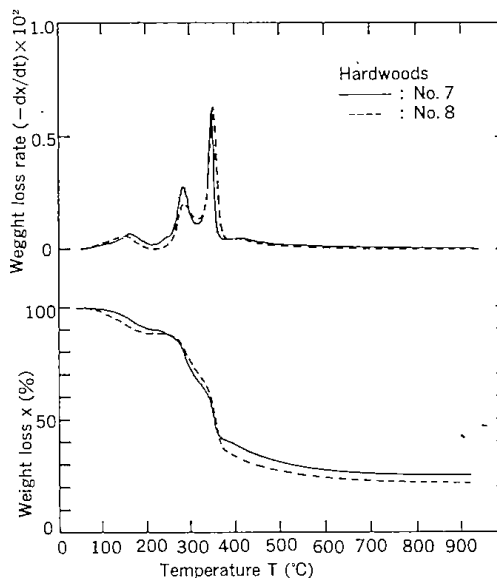


Fig. 1-4 Suspension and Weight



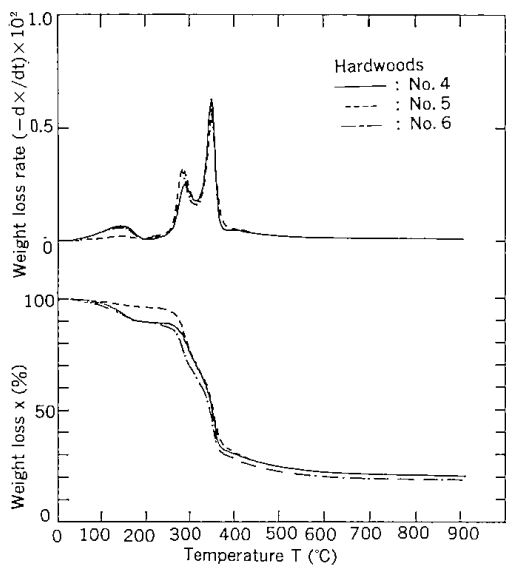
Sample Name: 1 Buna. No. 2: Mizunara. No. 3: Kurt
 Sample Weight: 1 g
 Heating Rate: 5°C/min
 Flow Rate of Nitrogen: 100 ml/min

Fig. 2 Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry Curve of Woods



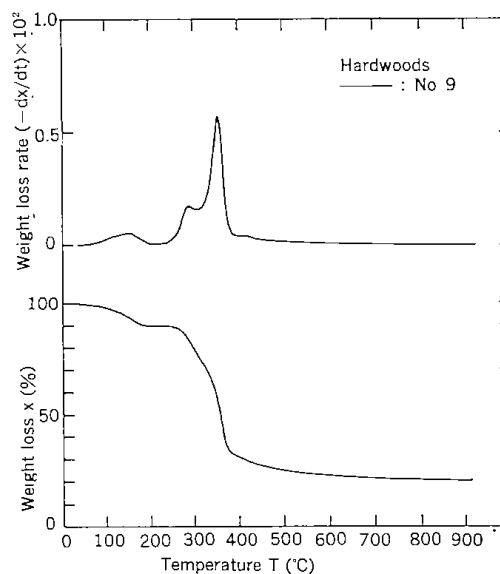
Sample Name: No. 7; Ezoyamazakura, No. 8; Shiurizakura
 Sample weight: 1 g
 Heating Rate: 5°C/min
 Flow Rate of Nitrogen: 100 ml/min

Fig. 4 Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry Curve of Woods



Sample Name: No. 4; Asada No. 5; Shirakaba No. 6; Dakekanba
 Sample Weight: 1 g
 Heating Rate: 5°C/min
 Flow Rate of Nitrogen: 100 ml/min

Fig. 3 Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry Curve of Woods



Sample Name: No. 9; Itayakaede
 Sample Weight: 1 g
 Heating Rate: 5°C/min
 Flow Rate of Nitrogen: 100 ml/min

Fig. 5 Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry Curve of Woods

材 22.0~35.2%と報告されている^{13,19,20,21}。本実験結果は、定性的には上にのべた各木材の木タール量は、リグニン含有量が少ない木材は、木タール量が低い傾向となる。

一般的な木材の組成分析によれば、リグニンについてはアセチル化したグルコマンナンと10%のアラビノグルクロキシランを含有し、我が国の広

葉樹、針葉樹のリグニン含有量は18.9~32%、グルコマンナン3~4%であり、南洋材のリグニン含有量は22.0~35.2%と比較的多くペントサン11~18%と考えられている^{13,14,19,20,21}。木材の化学組成分析値^{18,19,20}をTable 4に示した。本報での試料は1, 2種類を除きDTG曲線には、2つのピーク点が明瞭に示され定性的には上にのべた物質が関

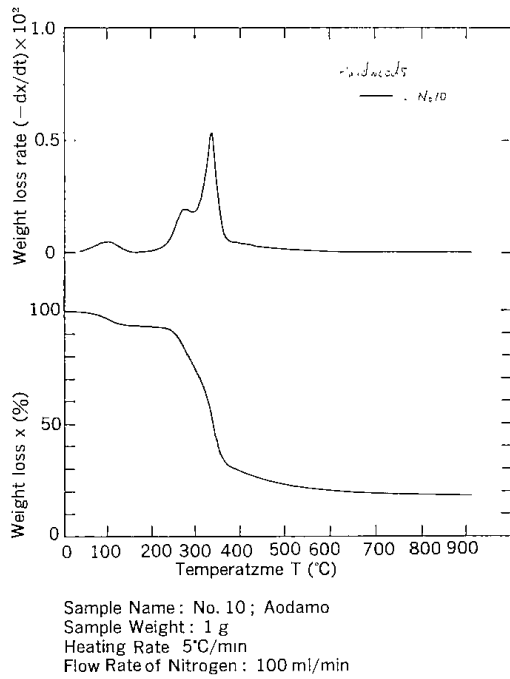


Fig. 6 Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry Curve of Woods

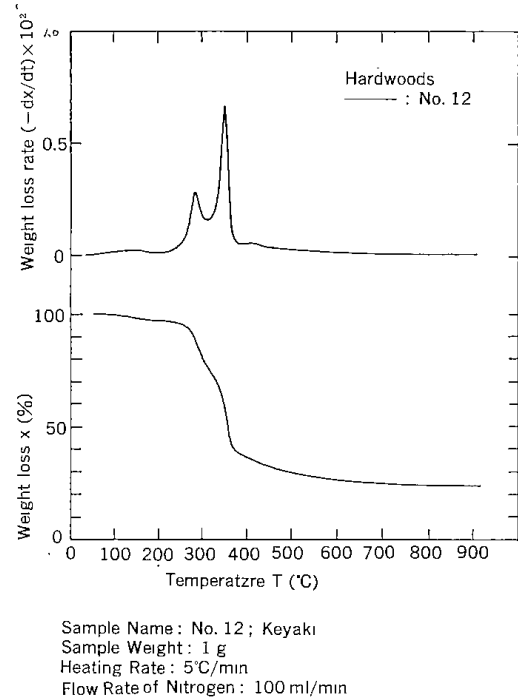


Fig. 8 Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry Curve of Woods

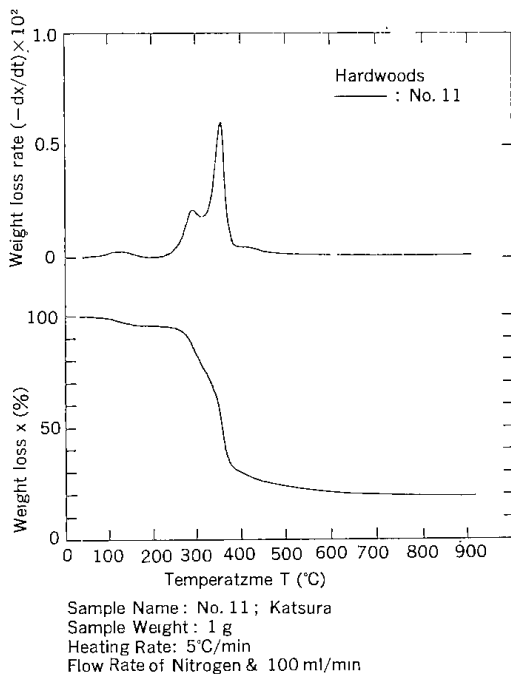


Fig. 7 Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry Curve of Woods

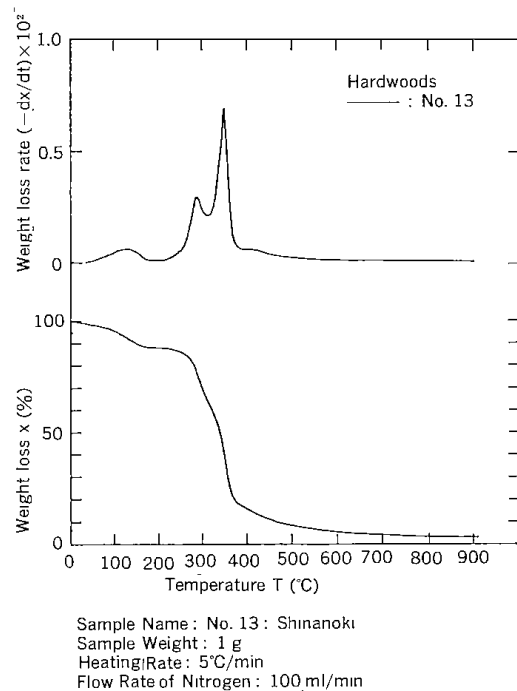


Fig. 9 Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry Curve of Woods

与するものと推察され、木材の熱分解時に発生する木タール量は、本実験結果では約50%以上を占めることから今後、有効な利用を進める必要がある。TG曲線上の400~900°Cでえられる炭化物収率Y%を求めTable 3に示した。広葉樹中の科で

分類したブナ、バラ、マメ科は他のカバノキ、カエデ、ケヤキ科に比べ、例えば900°Cでの炭化物収率Y%はやや高い傾向が見られる。南洋材、針葉樹は広葉樹のブナ、バラ科に近い炭化物収率Y%がえられる。また、全試料の400~900°Cでの炭化

Table 3 Thermal Analysis of Woods

Wood Species	Woodtar (Wt %)	Max. Pyrolyzing		Yield (%)					
		Temp. (°C)		400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
1. Buna	55.5	290,	346	35.0	28.9	26.2	25.1	24.5	24.0
2. Mizunara	57.7	290,	350	35.5	28.6	26.0	24.8	24.0	23.9
3. Kuri	42.1	290,	338	39.5	32.0	28.0	26.0	25.2	25.0
4. Asada	55.2	295,	350	31.0	25.1	23.0	21.9	21.3	21.0
5. Shirakaba	61.2	285,	350	32.0	25.2	23.0	22.6	21.0	20.8
6. Dakekanba	55.0	287,	353	29.2	23.0	21.1	20.1	19.5	19.2
7. Ezoyamazakura	44.5	287,	348	39.2	31.8	28.3	27.0	26.0	25.8
8. Shiurizakura	51.1	290,	355	34.5	28.0	25.0	23.2	22.5	22.1
9. Itayakaede	55.9	290,	338	31.7	25.9	23.0	22.0	21.2	21.1
10. Aodamo	58.9	280,	345	29.7	24.0	21.2	20.2	19.0	18.0
11. Katsura	61.4	293,	355	31.5	25.0	22.0	21.0	20.1	19.9
12. Keyaki	54.6	285,	352	37.3	30.0	27.0	25.8	24.7	24.5
13. Shinanoki	67.8	292,	355	17.0	12.8	11.6	11.0	11.0	11.0
14. Harienju	52.3	280,	343	33.2	27.0	24.4	23.1	22.3	22.0
15. Popula	52.8	270,	331	34.5	28.0	25.0	23.2	22.5	22.1
16. Tochinoki	59.8	292,	357	28.8	22.0	19.0	17.5	16.8	16.7
17. Ezomatsu	48.6	300,	343	40.0	33.1	30.1	28.8	28.4	28.0
18. Karamatsu	47.0	285,	350	49.0	31.0	27.6	26.1	25.0	24.5
19. Todomatsu	50.6	290,	344	35.0	28.2	25.6	24.0	23.8	23.3
20. Scots Pine	51.3	-	343	27.0	21.1	19.0	17.4	17.0	16.9
21. Ipil-ipil	52.2	292,	345	33.8	27.8	25.0	23.7	23.0	22.8
22. Bakauan	55.4	293,	354	35.2	28.0	25.3	24.0	23.5	23.0
23. Malabayabas	39.8	252,	335	37.8	31.0	28.0	26.1	—	—
24. Mayapis	44.6	278,	352	35.0	31.1	29.0	28.3	28.0	28.0

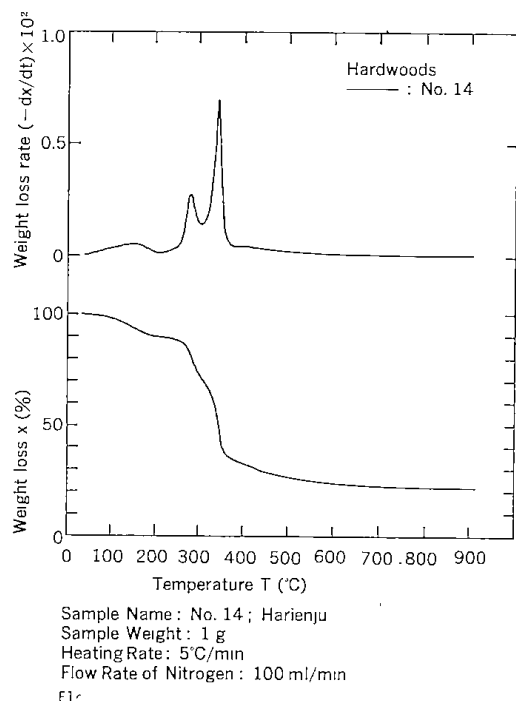


Fig. 10 Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry Curve of Woods

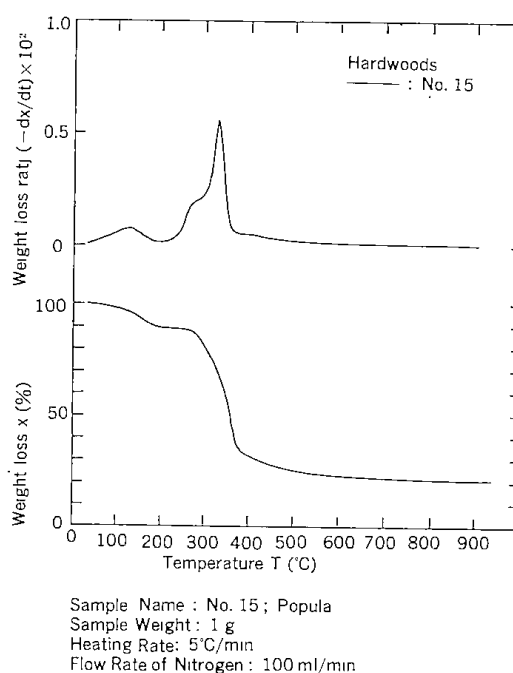
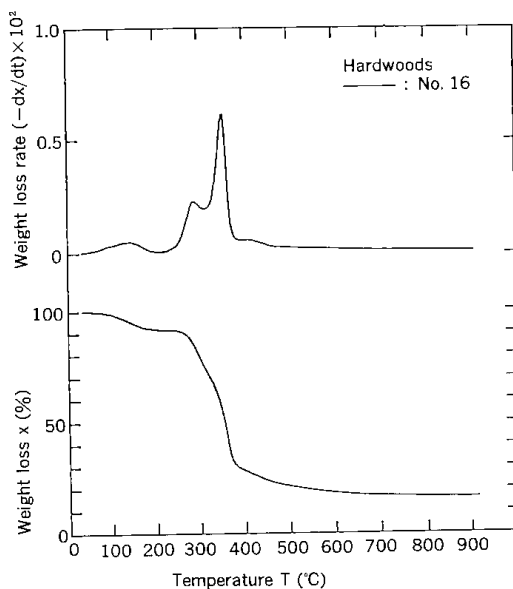


Fig. 11 Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry Curve of Woods.

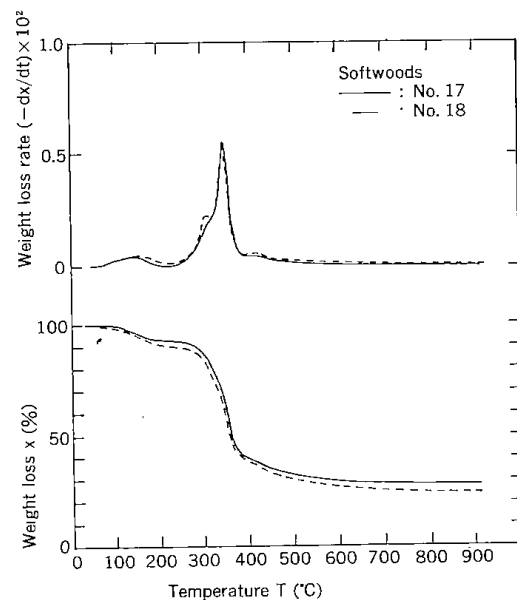
Table 4 Proximate Chemical Analyses of Some Important Japan and Philippine Wood Species.

	Solubilities in												
	Ash (%)	Water (%)	Hot-water (%)	1% NaOH (%)	Alcohol benzen (%)	Total cellulose (%)	α -Cellulose (%)	Pentosans (%)	Mannan (%)	Galactan (%)	Lignin (%)	Metoxyl group (%)	Protein (%)
Karamatsu	0.0-0.5	2.1-11.1	3.9-20.1	10.1-28.3	1.8-5.5	47.2-58.8	30.6-38.9	4.8-11.8	4.1-7.8	0.6-9.0	20.3-31.8	3.3-3.8	0.3-0.5
Ezomatsu	0.3-0.6	1.1-3.9	1.8-5.5	8.3-15.0	1.8-4.0	49.5-60.3	33.9-48.8	5.2-12.3	4.7-7.8	0.2-1.4	23.0-32.5	5.1-6.0	0.3-1.3
Todomatsu	0.4-0.8	0.7-2.7	1.3-4.2	7.4-14.6	2.6-4.5	50.5-59.4	31.7-41.0	5.1-11.6	3.9-7.2	0.2-0.3	21.8-33.0	3.3-5.5	0.5-1.0
Akamatsu	0.1-0.4	0.5-0.9	1.6-3.6	10.7-24.5	1.9-3.9	48.6-58.3	31.0-41.3	9.9-12.9	3.5-10.1	0.3-0.8	24.9-31.6	--	0.8
Kuromatsu	0.1-0.4	0.2-0.2	2.3-4.3	14.2-24.3	1.8-2.8	55.3-58.1	37.1-41.5	10.3-12.9	3.2-7.9	0.3-0.6	27.2-30.8	--	0.7
Sugi	0.3-0.8	0.1-2.8	1.3-0.3	13.2-22.7	1.3-5.0	49.0-56.6	33.1-41.9	9.6-12.0	3.6-7.8	0.3-1.3	28.0-34.8	--	1.5
Hinoki	0.2-0.9	1.1-3.5	2.1-4.8	11.7-24.3	1.2-4.1	50.8-58.1	39.6-44.7	6.1-11.5	5.9-8.7	0.3-0.5	25.7-32.2	--	0.7
Momi	0.1-0.6	2.1	1.0-3.0	11.5-11.7	1.5	49.0-54.3	38.2	8.5-10.9	7.9	1.3	29.4-32.2	--	0.9
Tsuga	0.1-0.2	--	1.7-3.1	9.0-11.2	2.1-2.8*	47.7-55.8	32.2-40.6	5.6-9.1	7.4-9.0	0.3-1.8	24.7-30.1	--	1.6
Buna	0.2-1.0	0.6-3.0	1.5-3.6	15.7-19.8	0.6-3.8	51.9-61.2	40.7-45.9	21.3-26.2	0.0	0.1-1.6	18.3-24.2	--	0.6-1.2
Nara	0.1-0.6	2.1-5.0	3.3-8.0	14.9-24.3	0.6-1.0	50.4-62.0	37.1-43.5	18.3-24.0	0.0	0.4-1.8	20.5-22.8	--	0.7-1.0
Kaba	0.1-0.7	0.7-1.9	1.5-7.5	12.9-28.0	0.5-7.3	50.7-61.3	36.6-48.6	17.5-29.1	0.0	0.3-0.7	17.1-24.4	--	0.8-1.1
Kashi	0.2-0.7	--	2.6-5.4	13.7-18.2	2.4-6.3	50.1-53.7	35.9-39.6	18.7-23.5	0.0	0.5-0.6	13.1-21.5	--	0.7-1.2
Shinanoki	0.2-0.6	2.0-2.3	2.9-4.1	21.1	6.0	55.2-61.5	33.1-42.3	20.4-20.7	0.0	0.1	23.5-26.9	--	0.7-1.0
Kaede	0.1-0.7	1.2-3.8	2.2-5.2	16.7-25.8	1.4-3.0	50.9-61.0	37.1-48.9	18.7-25.7	0.0	0.3-1.5	19.5-25.2	--	0.6-0.7
Doronoki	0.2-2.0	1.2-2.2	2.9-4.5	19.5-24.6	1.8-3.6	54.8-66.4	33.8-46.8	16.3-23.6	0.0	0.1-1.1	18.7-25.2	--	0.4-0.8
Ipil-ipil*	1.2	--	7.4	21.2	5.4	67.5	--	18.4	--	--	22.0	--	--
Mayapis*	0.3	--	1.8	18.5	4.6	63.6	--	12.3	--	--	29.7	--	--
Red Lauan*	0.3	--	2.0	20.3	4.5	58.4	--	11.5	--	--	34.8	--	--
Tangle*	0.3	--	1.3	16.9	2.9	63.7	--	12.8	--	--	31.8	--	--

* By MANUEL R. MONSLUD AND FRANCISCO N. TAMOLANG, ORIGINALLY APPEARED IN THE JUNE & JULY 1969 ISSUE OF THE PHILIPPINE LUMBERMAN



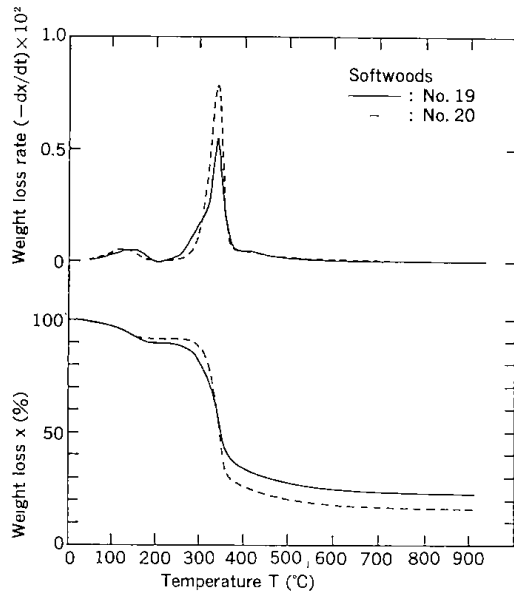
Sample Name: No. 16; Tochinoki
Sample Weight: 1 g
Heating Rate: 5°C/min
Flow Rate of Nitrogen: 100 ml/min



Sample Name: No. 17; Ezomatsu, No. 18; Karamatsu
Sample Weight: 1 g
Heating Rate: 5°C/min
Flow Rate of Nitrogen: 100 ml/min

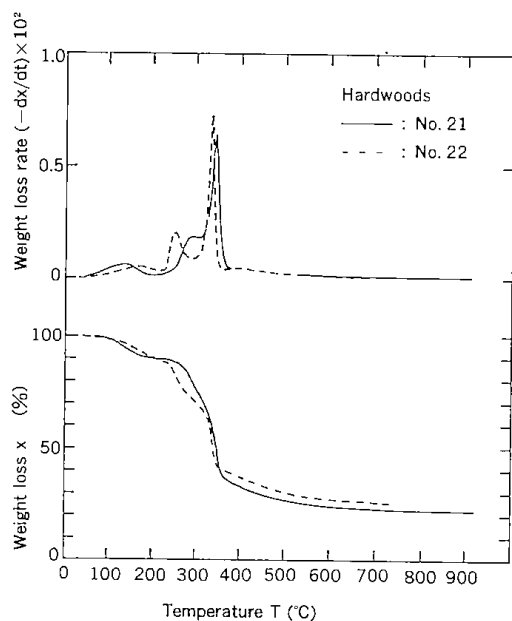
Fig. 12 Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry Curve of Woods.

Fig. 13 Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry Curve of Woods.



Sample Name: No. 19; Todomatsu, No. 20; Scots pine
 Sample Weight: 1 g
 Heating Rate: 5°C/min
 Flow Rate of Nitrogen: 100 ml/min

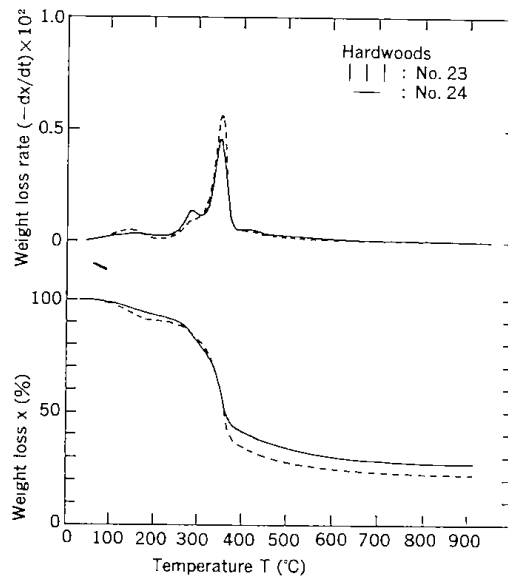
Fig. 14 Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry Curve of Woods.



Sample Name: No. 21; Ipi-Ipi, No. 22; Bakauan
 Sample Weight: 1 g
 Heating Rate: 5°C/min
 Flow Rate of Nitrogen: 100 ml/min

Fig. 15 Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry Curve of Woods.

物収率 Y%の減少量は、およそ 10~13%であり、500~900°Cでは 6~8%、600~700°C及び 800~900°Cでは、それぞれ 3~5%の減量にとどまった。



Sample Name: No. 23; Malabayabks.
 No. 24: Ma-yapis
 Sample Weight: 1 g
 Heating Rate: 5°C/min
 Flow Rate of Nitrogen: 100 ml/min

Fig. 16 Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry Curve of Woods.

この傾向は、道内石炭の 300~900°Cでの脱揮発量^{*3}と炭化物量の関係では 600°C以上では、数%の減量でありその傾向は類似している^{10,14}。また、里中⁸⁾のミズナラについて窒素気流中での炭化温度と炭化物収率の関係では、600°C以上で同様な傾向を示した。すなわち、700~1000°Cではほとんど炭化物収率は減少せず上にのべた本法の結果と類似した結果が得られた。

本報告では、熱分解時の木タール量と炭化物収率について検討したが、これらの炭化物の性質等については今後の課題とした。炭化物の利用面の見地からは、600°C以下の炭化物は活性炭原料としての利用が考えられる。

通常、活性炭製造時の賦活炉は内熱方式であるため、木質系を活性炭原料としては炭化物中に揮発成分が 20~35%程度含有することが望ましい¹⁵⁾。すなわち、内熱方式による賦活時の反応炉の温度維持には炭化物中の揮発成分が賦活ガス中の酸素等により助燃されるため、炭素源の消失をできるだけ防ぐなどの利点がある¹⁵⁾。

本実験で用いた南洋材を流動層により炭化(炭化温度 430°C)した炭化物を原料として、熱源にブ

*3 JIS-M8802 による石炭の揮発分測定法を準用した。

ロパンの燃焼排ガスを用いた回分型内熱流動賦活炉で賦活した。賦活温度 750~800°C, 賦活時間 10~30 min で得られた賦活物は, 市販品と同等以上の性能を有する結果が得られた¹⁷⁾。上に述べた結果は, 炭化温度 430°C (揮発分量 18%) の炭化物を用いた例である。今後, 北海道産木材による基礎的な活性炭製造条件を求めるためには, 本報で得られた基礎資料に基づき, 各炭化温度と得られた炭化物中の揮発分を考慮した賦活条件の検討を進める必要があると考えられる。

結言

主に北海道産木材24種の芯材部を熱天秤を用いて, 室温から 900°C 窒素気流中での TG, DTG 曲線を求め, 木タール量及び炭化物量について調べた結果下記の点が明らかになった。

1) 木タール量は, 広葉樹で 42.1~67.8%, 針葉樹 47.0~51.3%, 南洋材 39.8~55.4% であった。

2) 広葉樹の科で分類したブナ, バラ, マメ科は他のカバノキ, カエデ, ケヤキ科に比べ炭化物収率はやや, 高い傾向を示した。また, 針葉樹と広葉樹の炭化物収率を比較すると, 針葉樹がやや高い値が得られた。

3) 各試料とも, 木タール量は 42.0~68% であるため, その有効の利用が今後の課題である。また TG 曲線より求めた各温度での炭化物収率は, 活性炭製造条件の基礎資料になるものと考えられる。

文 献

- 1) 日本林業技術協会, 23 (1961)
- 2) 北海道庁林業部林産課, 北海道林業統計, 12 (1980)
- 3) Steven R. Beck and Mav. Jong. Wang: Ind. Eng. Chem. Process. Dev., 19, 312 (1980)
- 4) 迫田章義ほか 3 名: 化工協会, 第44年会研究発表講演要旨集, p.185 (1979)
- 5) 越島哲夫, 林産資源のエネルギー化の研究 科学研究補助金 (1982)
- 6) 石橋一二, 野田良男, 細田英雄, 紙パ技協誌, 29, p.42 (1975)
- 7) 石橋一二, 野田良男, 三井茂夫, 北海道工業開発試験所報告, 8号. p.123, 128, 133, 138 (1973)
- 8) 里中聖一, 北海道大学農学部演習林研究報告, 22, 2 (1963)
- 9) 大内公耳, 本田英昌. Fuel, 38, 429 (1959)
- 10) 石橋一二, 野田良男, 山田勝利, 浜田智夫, 北海道工業開発試験所報告, 第1号. p.55, (1966)
- 11) F. L. Browne and J. J. Brenden: U. S. Forest Products Serv. Res. Pap. FPL 19 (1964)
- 12) L. E. Wise and C. J. Edwin; "Wood chemistry" chap 9, 11 (1952)
- 13) 杉原彦一, 越島哲夫, 布施五郎, 福島万治郎, 浜田良三, 基礎木材工学, フタバ書店, p.20-22 (1973)
- 14) 石橋一二, 野田良男, 山田勝利, 浜田智夫 産業公害誌 7, No.218), p.22 (1975)
- 15) 北川睦夫, 柳井 弘, 国部 進, 江口良友, 活性炭工業, 重化学工業通信社, p.34 (1974)
- 16) 石橋一二, 新川一彦, 野田良男, 細田英雄, 池畑昭, 日本木材学会誌, 27, (6), 498 (1981)
- 17) 細田英雄, 新川一彦, 石橋一二, 野田良男, 池畑昭 日本木材学会誌, 29, (2), p.175~179, (1983)
- 18) 東大農学部林産化学教室編 林産化学実験書. 産業図書, p.110-111, 1968. 木材工業ハンドブック. 林試編, 丸善51年6月
- 19) Manuel R. Monsalud and Francisco N. Tamolang.: General Information on Philippine Hardwoods., Originally Appeared in the June & July 1969. University of the Philippines.
- 20) 須藤彰司, 南洋材, 地球社50. 7
- 21) 農林省熱帯農業研究センター, 熱帯の有用樹種, 53. 2. 熱帯林業協会刊

Thermogravimetric analysis of local woods

Yoshio NODA, Katsuji ISHIBASHI

This report describes an experimental study on thermogravimetric analysis of wood species grown in Hokkaido to explore an approach for utilization of local bio-masses.

Test species belonging to the following families were prepared and also tested similarly for the reference.

Contents of wood tar and residue of the species were calculated from the derivative thermogravimetric curves (DTG): the curves of 200–500°C were used for the former, and of 400–900°C for the latter.

Woodtar contents of the hardwoods and the softwoods are 42.1–67.8%, while the tropical woods are 39.8–55.4%.

Regarding the residues obtained at higher than 600°C, following results were obtained: (1) The residue contents from Fagaceae, Rosaceae and Leguminosae have slightly higher value than those from Betulaceae, Aceraceae and Ulmaceae, on the other hands, the tropical woods and the softwoods are almost similar to those from Rosaceae and Fagaceae. (2) Volatile substances remained in all residues are relatively stable against temperature change from 600°C to 900°C: weight loss of the residues between 600°C and 900°C is 6–8% based on the 600°C residue.

The experimental results showed that woodtars and residues formed by thermal decomposition on the local woods are useful for industrial materials, especially the latter are useful for activated carbon industry.

静水圧下(700~2900kg/cm²)における石炭系 アスファルテンの熱処理に関する研究

中田善徳・吉田諒一・奥谷 猛・上田 成

小平紘平*・前河涌典・吉田雄次

1. 緒言

熱間静水圧圧縮(HIP)法は金属粉末及びセラミックス粉末を等方圧縮すると同時に加熱処理が行える高温高圧技術であり、その多くの利点の故に近年注目を集めてきた^{1),2)}。例えば、従来の焼結法に比較して低温及び短い圧縮時間で緻密化が可能であり、また理論値に近い均一な密度及び微細構造の均一性が多くのセラミックスについて得られうるなどの利点を有している。石炭類³⁾、溶剤精製炭(SRC)⁴⁾、石炭のエチル化生成物⁵⁾及び石炭モデル物質⁶⁾などの石炭関連物質の高圧下での熱処理は、ピストン-シリンダー型装置(~500 MPa)³⁾、“Gold Tube”法(~200 MPa)^{4),6)}及びオートクレーブ(~100 MPa)⁵⁾などによる研究が行われてきているが、HIP法による高圧下での熱処理では、これらとは異なった研究結果が得られる可能性がある。このため本報では、石炭系アスファルテン、つまりヘキサン不溶でベンゼン可溶性生成物、即ち、石炭液化反応における中間生成物を試料とした場合のHIP法による熱反応特性についての検討を行った。

アスファルテンの収率は比較的高く、例えば、北海道炭の高圧水素化分解においては20~50 wt.% (無水無灰原炭基準)程度が得られており⁷⁾、カーボンファイバーなどの工業用原料として供給することも可能である。アスファルテンに関してはその化学構造^{7),8)}及び反応性^{9)~15)}についての研究がなされてきており、炭素材料の原料としても優れた性状を有していることも知られている。

炭素材料を製造するプロセスは、炭化及び黒鉛化の2つのプロセスからなっている。有機原料

は加熱により水素及び酸素を放出し、炭化プロセスでは、その初期段階において軟化溶融領域を有する液相を経るか、あるいは固相のまま無定形炭素を生成し、そしてこの無定形炭素が黒鉛化プロセスで結晶化する。黒鉛化プロセスは常圧下では3000°C程度の高温を必要とするが、100 MPaから1000 MPa程度の高圧下では、緻密化及び黒鉛化が1500°C付近の温度から起こることが報告されている^{3),16),17)}。本報は、石炭系アスファルテンをHIP法を用いて、68.6 MPa(700 kg/cm²)から284.4 MPa(2900 kg/cm²)の高圧下で800°Cから1400°Cの比較的低温で熱処理を行い、炭化-黒鉛化の可能性についての検討を行ったものである。

2. 実験方法

2.1 アスファルテンの調製

アスファルテンは、太平洋炭(C: 76.9 wt.%, H: 6.4 wt.%, O+N+S: 16.7 wt.%)及び大夕張炭(C: 86.5 wt.%, H: 6.2 wt.%, O+N+S: 8.2 wt.%)から高圧水素化分解により既報^{12),13)}のごとく調製した。なお、水素化分解の反応装置としては内容積12 lの回転式オートクレーブを用い、反応条件は反応温度400°C、反応圧19.0~25.4 MPa、反応時間約120分である。触媒として無水無灰の原炭基準で赤泥を10 wt.%, 助触媒として硫黄を1 wt.%添加した。反応生成物は、まずヘキサンでソックスレー抽出を行い、油分を分離し、さらにヘキサン不溶分のベンゼン抽出によりアスファルテンを分離した。アスファルテンの収率、元素分析値、高分解NMR分析により求めた各種水素分布(H_a, H_α, H_o)及びBrown-Ladner-武谷法¹⁹⁾により求めた構造指数(f_a, σ, H_{au}/Ca, H_o/H_α)をTable 1に示した。

* 北海道大学工学部応用化学科

Table 1 Yield and analytical data of parent asphaltenes from Hokkaido coals hydrogenated at 400°C

Sample	Reaction time (min.)	Yield (% d. a. f.)	Ultimate analysis (% d. a. f.)					Hydrogen distribution			Structural parameter				M. W.*
			C	H	O	N	S	Ha	H α	Ho	fa	σ	Hau/Ca	Ho/H α	
Taiheiyo-coal asphaltene	123	24.8	86.9	6.7	5.0	1.8	0.2	0.335	0.363	0.302	0.69	0.41	0.77	0.8	420
Oyubari-coal asphaltene	124	33.1	88.6	6.6	3.4	1.9	0.4	0.294	0.305	0.401	0.69	0.41	0.64	1.3	490

*M. W: Molecular weight

2・2 アスファルテンの熱間静水圧圧縮 (HIP)

高圧下での熱処理には、神戸製鋼所製の HIP 装置を用いた。HIP 装置の系統図を Fig. 1 に示した。この装置は最高温度 1600°C、最高圧力 294.2 MPa (3000 kg/cm²) まで使用可能である。この装置の高温高圧反応容器を Fig. 2 に示した。試料は内径 4.7 mm の銀あるいは白金チューブに封入し、このチューブを高圧容器中のモリブデンヒーター炉(外径 37 mm、内径 20 mm、長さ 150 mm) 内のタンマン管(内径 10 mm) に挿入した。圧力媒体としてはアルゴンガスを用いた。HIP 装置の操作方法を系統図 Fig. 1 にしたがって説明すると、ボンベ①を出たアルゴンガスは高圧調整器②(減圧弁)を通り、ラインフィルター④で除塵されてコンプレッサー⑤に導入される。このコンプレッサーは複動 2 段ダイヤフラム式 (AMINCO 製) で、1 段吸込みが 70 kg/cm² で 2 段圧縮で 1400 kg/cm² まで増圧

され、高圧高温炉⑬に充填される。コンプレッサーは電動機にてピストンを駆動して油を圧縮し、圧縮した油とアルゴンガスを隔絶するダイヤフラムを介してアルゴンガスを圧縮する構造となっている。増圧されたガス圧の検出には吐出側に設置されたブルドン管式圧力計⑥を使用した。高圧高温炉の蓄圧が所定の圧力に達したところでコンプレッサーの運転を停止したが、1400 kg/cm² 以上の圧力に達した場合には破裂円筒式ラプチャーシリンダー⑦が破裂し、ただちに大気圧まで降圧する。高圧高温炉内が所定の圧力に達した後、操作盤上の高圧高温炉連絡弁⑧を操作して油圧式塞止弁⑨を遠隔閉鎖し、コンプレッサーと高圧高温炉の連絡を断ち、続いて加熱電源装置⑳を操作してモリブデンヒーターにより高圧高温炉試料室内の温度を昇温速度 300~350 °C/hr で 1400°C まで加熱することにより 3000 kg/cm² まで昇圧することができる。

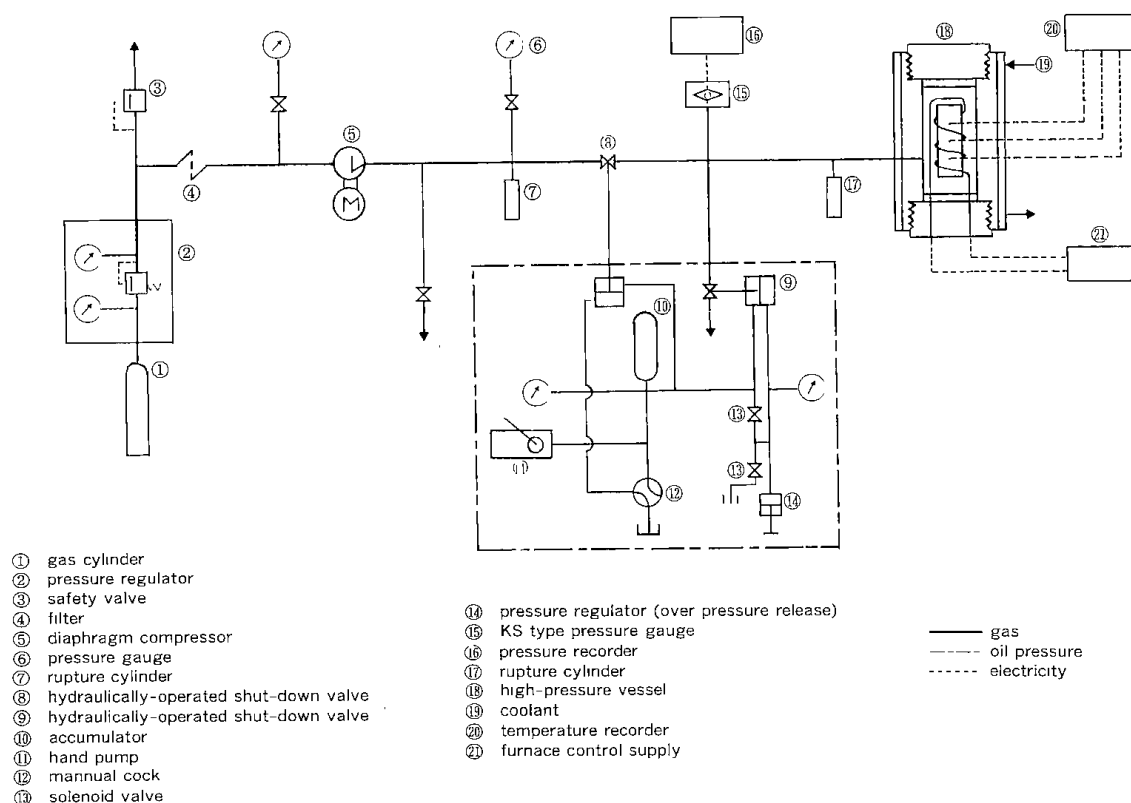


Fig. 1 Schematic arrangement of HIP apparatus

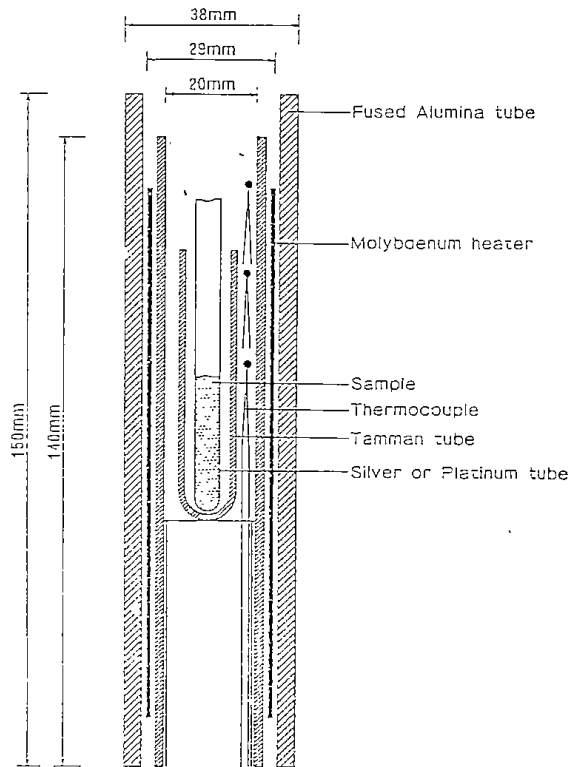


Fig. 2 Gas autoclave equipment

この時、ガス圧は神戸製鋼所製の厚肉円筒弾性ひずみ測定圧力計⑮により測定され、自動平衡記録計⑯で記録される。また、加熱過程で圧力が過上昇した場合には炉内圧力開放弁⑭を操作して圧力を制御することによって最終的に試料室内に 3000 kg/cm²、1400°C までの高圧高温ガスを保持することが出来た。実験終了後、降温速度 300~450 °C/hr

で降温し、ついで油圧系統を操作して大気圧まで降圧した。温度はモリブデンヒーター中に挿入した 3 本の Pt-30 Rh/Pt-6Rh 熱電対により測定した。代表的な温度-圧力曲線を Fig. 3 に示した。

実験は、800°C から 1400°C までの温度範囲及び 68.6 MPa から 284.4 MPa の圧力範囲で行った。

2・3 HIP 処理後のアスファルテンの分析

HIP 処理後のアスファルテンについては、学振法¹⁸⁾に準拠して粉末 X 線回折を行い解析した。回折線の内部標準としてシリコンを用い、測定した X 線回折線図形から層間距離 d_{002} および結晶子の c 軸方向の厚み $L_c(002)$ を求めた。炭素及び水素含量の定量は、柳本製セミマイクロ炭水素定量分析装置を用いて行った。また、理学電機製 8089 A-1 型示差熱天秤を用いて、窒素を 50 cc/min の流速で流しながら、昇温速度 10 °C/min で 1400°C まで昇温し熱重量分析を行った。

3. 実験結果および考察

HIP 処理条件による太平洋炭アスファルテン及び大夕張炭アスファルテンの 002 回折線図形の変化をそれぞれ Fig. 4 および Fig. 5 に示した。また HIP 処理条件および処理後のアスファルテンの結晶子パラメーターを Table 2 に示した。なお、Table 2 には比較のために常圧下、600°C での結果も示した。原料に用いた両アスファルテンの分析値を Table 1 に示してあるが、両者は炭素含量、酸素含量、縮

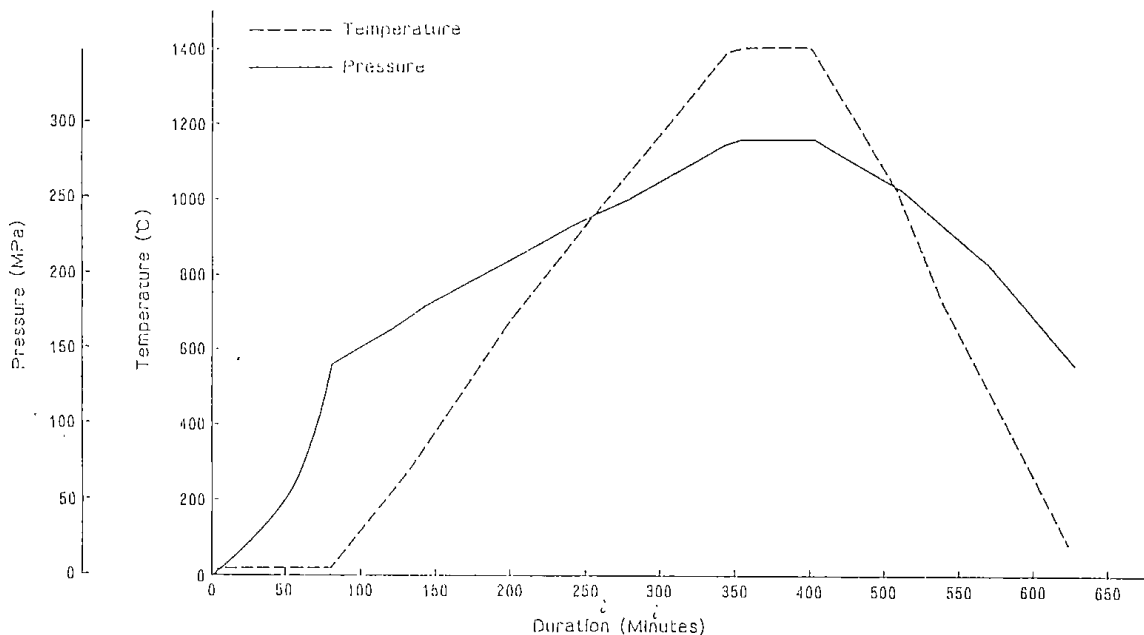


Fig. 3 Representative pressure-temperature diagram ; The curves indicate a pressing condition of 1400°C and 284.4 MPa for 60 minutes

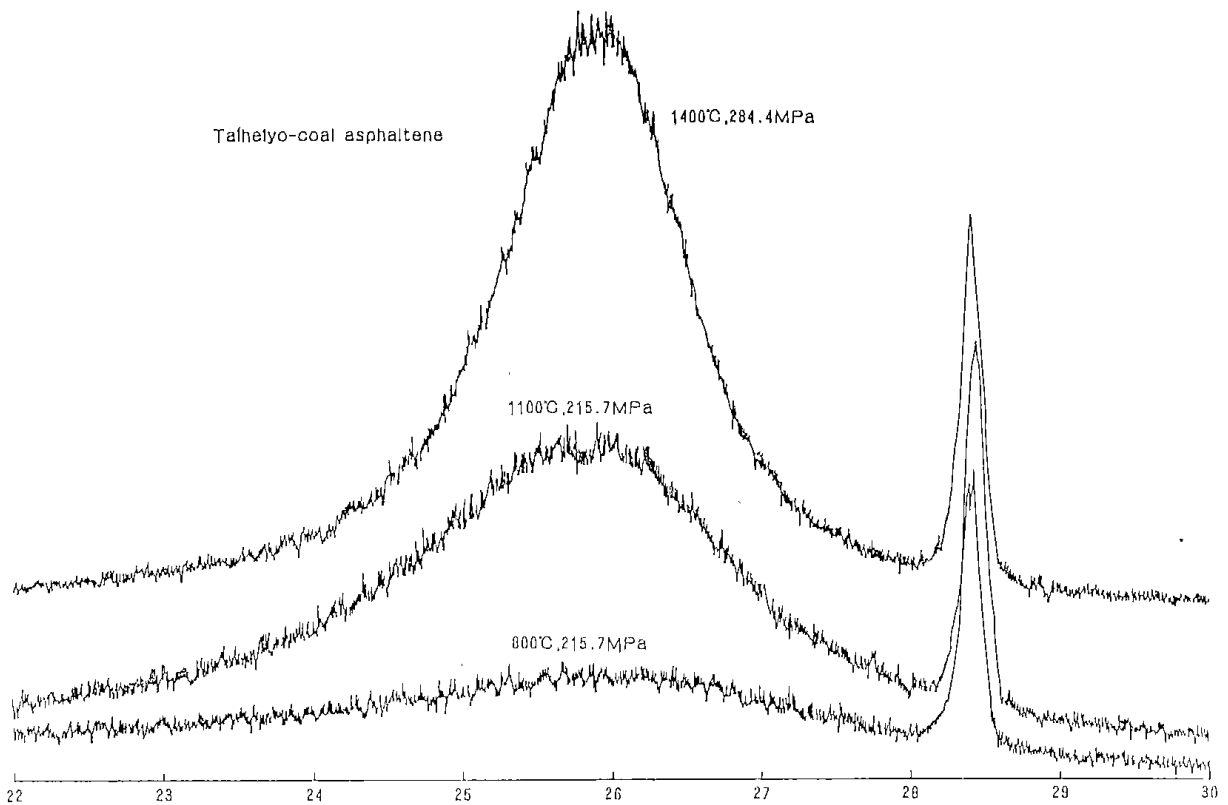


Fig. 4 X-ray diffraction profile of Taiheiy-coal asphaltene treated under high pressure

合芳香族環数，側鎖アルキル基の炭素数及び分子量などが異なっている。即ち，fa は芳香族性， σ は芳香族環の置換度，Hau/Ca は芳香族環縮合度，及び Ho/H α は芳香族環につく脂肪族側鎖の平均の長さを表わす指数であり，Hau/Ca は単位構造の平均芳香族環数の尺度である¹⁹⁾。太平洋炭アスファルテンの Hau/Ca は 0.77 であり，芳香族環数 2 環に相当し，大夕張炭アスファルテンの

Hau/Ca 0.64 は芳香族環数 4～5 環に相当する。このように両者の化学構造特性が明らかに異なっているが，HIP 処理後の層間距離 d_{002} 及び結晶子の c 軸方向の厚み $L_c(002)$ における両者の相違は明確でない。 d_{002} は 3.39～3.44 Å であり，処理温度及び圧力による変化は観測されない。一方， $L_c(002)$ は 600°C から 1100°C までは 15 Å から 38 Å であるが，1400°C では急激に増大し 60～66 Å とな

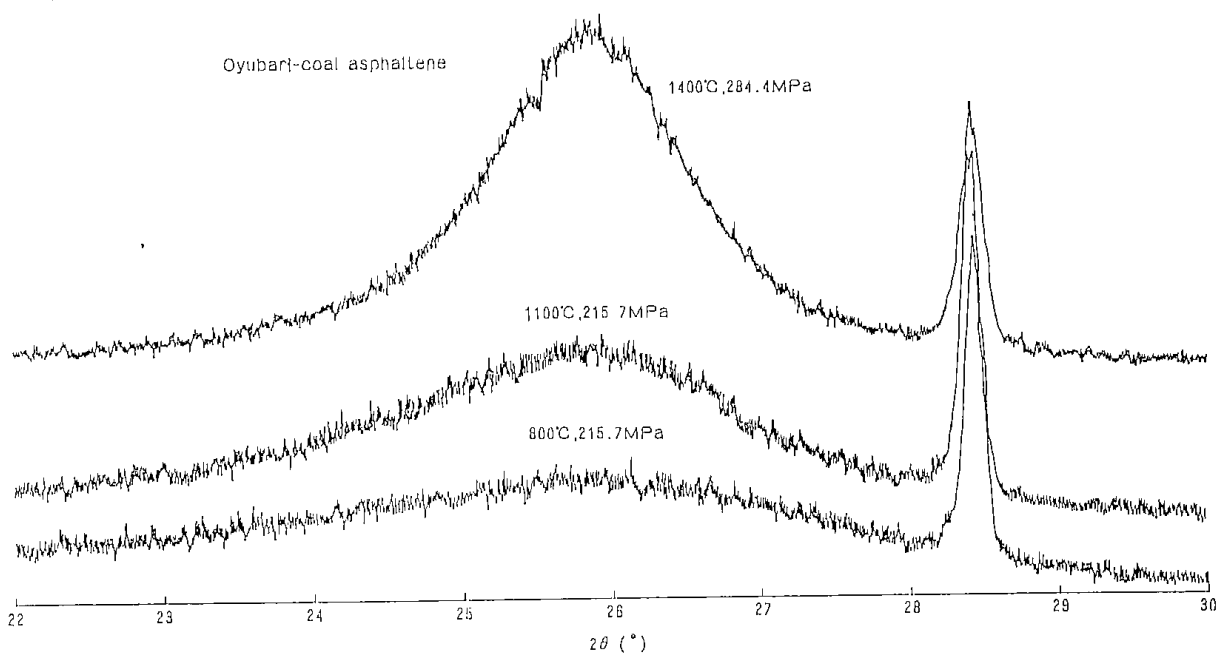


Fig. 5 X-ray diffraction profile of Oyubari-coal asphaltene treated under high pressure

Table 2 Experimental conditions and crystallite parameters for asphaltenes treated.

Sample	Temp. (°C)	Press. (MPa)	Sample holder	Sealing	Crystallite parameter	
					d_{002}	L_{c002}
Taiheiyo-coal asphaltene	600	atmospheric	quarz pan	open	3.44	18.5
			Ag tube	press	3.40	23.6
	800	147.1	Ag tube	press	3.41	32.4
			Ag tube	melting	3.39	24.8
			Pt tube	melting	3.43	37.6
	1100	245.2	Pt tube	melting	3.44	27.6
			Pt tube	melting	3.43	61.9
			Pt tube	melting	3.43	59.1
	1400	215.7	Pt tube	melting	3.43	46.8
			Pt tube	melting	3.42	66.6
Pt tube			melting	3.42	65.2	
Oyubari-coal asphaltene	600	atmospheric	quarz pan	open	3.44	15.4
			Ag tube	melting	3.41	22.4
	800	147.1	Ag tube	melting	3.41	21.2
			Ag tube	melting	3.40	22.4
			Pt tube	melting	3.43	34.1
	1100	245.2	Pt tube	melting	3.42	34.2
			Pt tube	melting	3.42	65.2
			Pt tube	melting	3.42	65.3
	1400	215.7	Pt tube	melting	3.43	60.3
			Pt tube	melting	3.43	59.5
Pt tube			melting	3.43	59.5	

っている。Fig. 6 に示したように、 $L_c(002)$ は処理温度のみに依存しているものと考えることができる。HIP 処理後のアスファルテンの元素分析値を Table 3 に示した。処理温度の増大とともに $L_c(002)$ 及び炭素含量は増加し、水素及びヘテロ元素含量は減少している。処理温度 1400°C では、炭素含量はほぼ 98 wt. % まで増加し、水素含量は 0.3~0.6 wt. % まで、ヘテロ元素含量は 0.8~2.0 wt. % まで減少しており、1400°C においては脱水素及び脱ヘテロ原子が特に著しくなることを示している。なお、銀または白金チューブの開封時にアンモニア臭及び硫化水素臭を呈したところから、

窒素および硫黄は水素と反応しながら脱離するものと推察される。

Fig. 7 及び Fig. 8 はそれぞれ太平洋炭アスファルテン及び大夕張炭アスファルテンの窒素気流中における 1400°C までの重量減少曲線を示したものである。1400°C までの原アスファルテンの重量減少は 74~77 wt. % であるが、1400°C、215.7 MPa で HIP 処理後のアスファルテンでは約 10 wt. % であり、 $L_c(002)$ の増大及び水素含量の減少とともにそのアスファルテンの重量減少量が低下することを示している。この減量過程を詳細に検討すると、原アスファルテンが 500~550°C までに 50~60

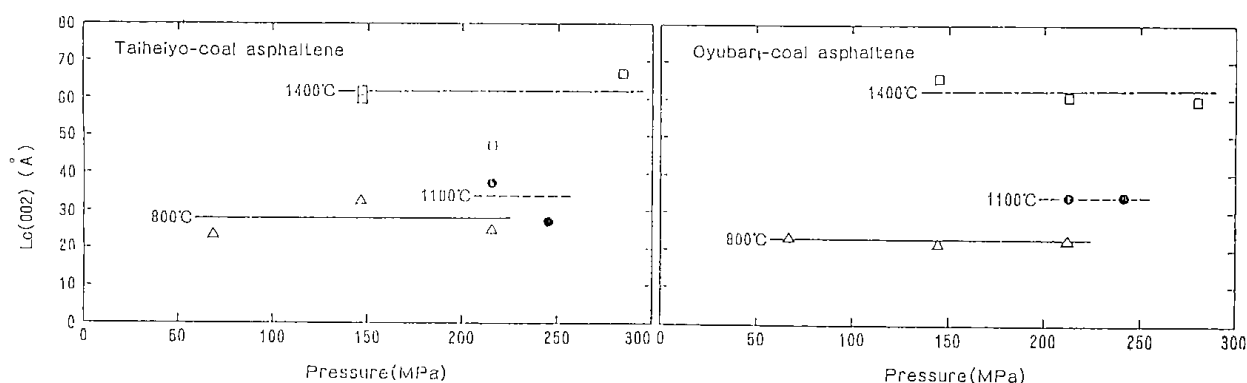
Fig. 6 Change in $L_c(002)$ of Hokkaido-coal asphaltene treated with treating condition

Table 3 Ultimate analysis of parent asphaltenes and asphaltenes treated.

Sample	Temp. (°C)	Press. (MPa)	Ultimate analysis			Atomic ratio	
			(% d. a. f.)			H/C	O+N+S/C
			C	H	O+N+S		
Taiheiyo-coal asphaltene	800	parent asphaltene	86.9	6.7	6.4	0.93	0.06
		68.6	94.1	2.3	3.6	0.29	0.03
		147.1	93.4	2.5	4.1	0.32	0.03
	1100	215.7	94.9	2.6	2.5	0.33	0.02
		215.7	98.2	0.6	1.2	0.07	0.01
		245.2	98.0	0.6	1.4	0.07	0.01
	1400	147.1	98.6	0.6	0.8	0.07	0.01
		215.7	97.7	0.3	2.0	0.04	0.02
		284.4	97.7	0.6	1.7	0.07	0.01
	Oyubari-coal asphaltene	800	parent asphaltene	88.6	6.6	4.8	0.89
68.6			93.0	2.2	4.8	0.28	0.04
147.1			93.3	1.9	4.8	0.24	0.04
1100		215.7	92.5	2.0	5.5	0.26	0.04
		215.7	96.5	0.8	2.7	0.10	0.02
		245.2	97.6	0.5	1.9	0.06	0.01
1400		147.1	97.9	0.4	1.7	0.05	0.01
		215.7	97.8	0.6	1.6	0.07	0.01
		284.4	98.3	0.3	1.4	0.04	0.01

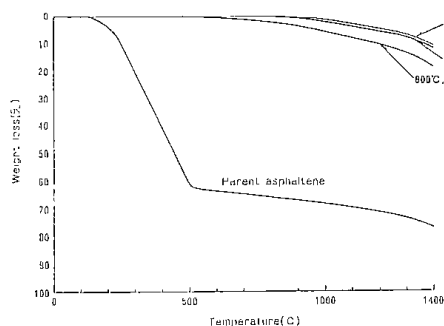


Fig. 7 TG curve of Taiheiyo-coal asphaltene treated under high pressure

wt. %減量するのに対して、1100°C、215.7~245.2 MPaでHIP処理したアスファルテンではこの間の減量は認められない。しかしこのHIP処理アスファルテンでも550°Cから1400°Cの間では11~17 wt. %減量する。また1400°C、215.7 MPaでHIP処理したアスファルテンでは、800°C付近まで減量はなく、800°Cから1400°Cの間で10 wt. %程度減少している。この事は、常圧、1400°Cの熱処理を行う前に、1400°CまでのHIP処理をすることによって、原アスファルテンに比べて1400°C—HIP処理物の熱重量減少は約50 wt. %低下し(原アスファルテンの熱重量減少: 74~77 wt. %, HIP処理

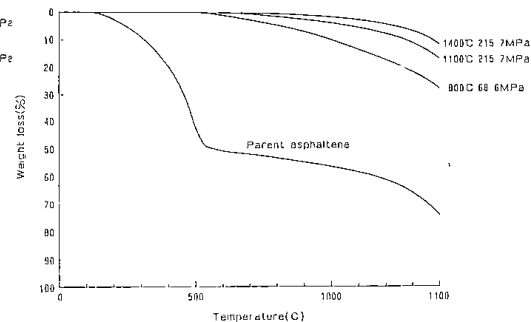


Fig. 8 TG curve of Oyubari-coal asphaltene treated under high pressure

物の熱重量減少: 10 wt. %, HIP処理収率: 79~87 wt. %), X線回折の結果を考え合わせると熱処理時の加圧によって炭素原子の配列が促進されたことが判る。即ち、1400°C、284.4 MPaでのHIP処理によって熱重量減少が減少し、炭素網面体層が17~19層(Lc 002/d 002)と増加するところから、石炭系アスファルテンは炭化を経過し、黒鉛化への遷移領域まで炭素原子の配列が進行しているものと考えられる。

4. 結論

北海道炭の水素化分解反応における中間生成物

のアスファルテンを試料とし、800°C から 1400°C の温度範囲および 68.6 MPa (700 kg/cm²) から 284.4 MPa (2900 kg/cm²) までの圧力範囲で熱間静水圧圧縮(HIP)法により熱処理し、その構造変化から、その間に進行した反応を推察した。

その結果、処理温度の上昇とともに、脱水素及び脱ヘテロ原子が促進され、結晶子の c 軸方向の厚み(Lc(002))が増大することが明らかになった。1400°C, 284.4 MPa で HIP 処理したアスファルテンの炭素含量は約 98 wt. %, 水素含量は 0.3~0.6 wt. %, 及びヘテロ元素含量は 1.4~1.7 wt. % であり、1400°C までの TG 測定における重量減少は 10 wt. % 以下であった。X 線回折及び熱重量分析の結果から、1400°C, 284.4 MPa で HIP 処理した石炭系アスファルテンは炭化を経て黒鉛化過程への遷移領域に到達しているものと考えられることができる。

参 考 文 献

- 1) 小泉光恵, 島田昌彦, セラミックス, 16, 835 (1981)
- 2) K. Kodaira, M. Shimada, S. Kume, M. Koizumi, Mat. Res. Bull., 7, 551 (1972)
- 3) M. Inagaki, T. Itoh, S. Naka, Fuel, 58, 741 (1979)
- 4) P. C. Painter, Y. Yamada, R. G. Jemkins, M. M. Coleman, P. L. Walker, Jr., Fuel, 58, 293 (1979)
- 5) 塚島寛, 加藤勉, 車哲治, 真田雄三, 伊藤光臣, 燃協誌, 59, 94 (1980)
- 6) 平野真一, 太田勇夫, 中重治, 日化, 1981, 1356
- 7) 吉田諒一, 前河涌典, 武谷愿, 燃協誌, 53, 1011 (1974)
- 8) 吉田諒一, 前河涌典, 横山晋, 武谷愿, 燃協誌, 54, 332 (1975)
- 9) S. Weller, M. G. Pelipetz, S. Friedman, Ind. Eng. Chem., 43, 1572, 1575 (1951)
- 10) 石井忠雄, 前河涌典, 武谷愿, 化学工学, 29, 988 (1965)
- 11) W. Kawa, H. F. Feldmann, R. W. Hiteshue, ACS Div. Fuel Chem., Preprints, 14(4), 19 (1970)
- 12) R. Yoshida, Y. Maekawa, T. Ishii, G. Takeya, Fuel, 55, 337, 341 (1976)
- 13) 吉田諒一, 前河涌典, 真壁正孝, 武谷愿, 燃協誌, 55, 322 (1976)
- 14) R. Yoshida, Y. Yoshida, D. M. Bodily, G. Takeya, Fuel Processing Technology, 6, 225 (1982)
- 15) R. Yoshida, S. Takeda, S. Teramoto, T. Matsu-shita, G. Takeya, 投稿準備中
- 16) T. Noda, Carbon, 3, 289 (1965)
- 17) T. Noda, Carbon, 6, 125 (1968)
- 18) 炭素材料研究会編, “炭素材料入門”, P. 184 (1972)
- 19) 吉田諒一, 石井忠雄, 武谷愿, 日化, 1972 (No. 10), 1892

Hot Isostatic Pressing of Coal-Derived Asphaltenes.

Yoshinori NAKATA, Ryoichi YOSHIDA, Takeshi OKUTANI,
Shigeru UEDA, Kohei KODAIRA*, Yousuke MAKEKAWA and
Yuji YOSHIDA

Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
Sapporo 061-01

*Department of Applied Chemistry, School of Engineering,
Hokkaido University
Sapporo 060

The possibility of carbonization/graphitization of two Japanese Hokkaido coal-derived asphaltenes was investigated with Hot Isostatic Pressing (HIP) in the temperature range of 800 to 1400°C and the pressure range of 68.6 to 284.4 MPa. The dependence of the thermal behavior of coal-derived asphaltene is observed to be very small with respect to pressure and very large with respect to temperature up to 1400°C at high pressure up to 284.4 MPa. Namely, the increased temperature exerts a large influence on the increase of crystallite thickness in the c-axis direction (Lc 002) of the residual asphaltene after HIP treatment. The Lc002 increases as dehydrogenation and the removal of heteroatoms are promoted. Of the coal-derived asphaltenes treated at 1400°C and 284.4 MPa, the carbon content was about 98 wt %, the hydrogen content 0.3-0.6 wt %, and the heteroatom content 1.4-1.7 wt %. The weight loss was less than 10% at the TG measurement up to 1400°C. From these results, it was concluded that the coal-derived asphaltenes treated with HIP at 1400°C and 284.4 MPa reached the transition region of carbonization to graphitization.

加圧型気泡塔における気泡特性

井戸川 清・池田光二・福田隆至

1. 緒言

加圧型の気・液・固ならびに気・液反応装置には、気泡塔や充填気泡塔など気泡が関与している装置が多い。そのため生成気泡の大きさ、気泡の形状、ガスホールドアップなど気泡の挙動を知ることが、これら装置の特性を明らかにする上で重要である。

加圧下における気泡の大きさ、ガスホールドアップ等については Kölbl ら³⁾が、ガス分散器に多孔質板を取り付けた気泡塔を用い、1.6 MPa までの加圧条件下で検討している。また、武谷ら⁷⁾はガス分散器に単一オリフィスを用い、ガス空塔速度が 0.01 m/s 以下の低ガス流速範囲で、0.6 MPa までの加圧下で気泡の大きさなどを求めている。

本報告では、単一オリフィスから生成する気泡の大きさ、ガスホールドアップなどを 1.1 MPa まで加圧して求め、これらに及ぼす圧力、ガス流速、液粘度の影響を検討した。

2. 実験装置及び方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。気泡塔は内径 0.05 m、高さ 0.8 m の耐圧ガラス製円筒であり、

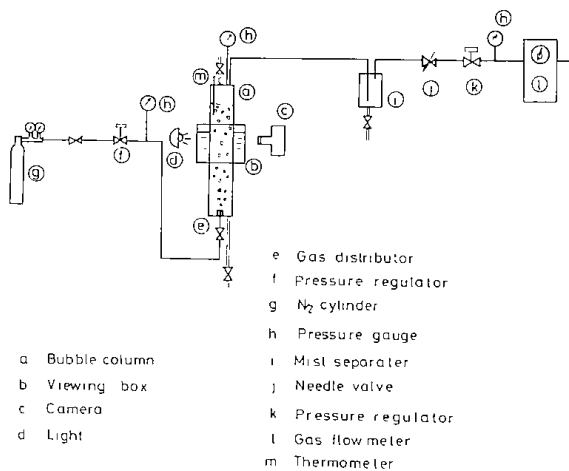


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

ガス分散器には武谷ら⁷⁾と同様に孔径 0.001 m の単一オリフィスを用いた。

実験は液回分式、ガス流通式で行った。ガスとしては窒素ガスを用い、次のように操作した。ボンベ入りの窒素を圧力制御器に導き、所定の実験圧力に調整したのち塔下端のノズルから塔内へ導入する。塔から排出したガスは、ミストセパレータ、流量調節弁、減圧弁を経て乾式ガス流量計に導き、ここで大気圧下におけるガス流量を測定したのち系外に排出した。液としては、イオン交換水とエチレングリコールを用いた。実験条件は、塔内圧力が 0.1~1.1 MPa、実験圧力におけるガス空塔速度は 0.0005~0.12 m/s、温度は 20°C とした。

気泡径は、写真撮影により測定したが、屈折率の差異による写真測定の誤差を小さくするため、塔外周にアクリル樹脂製の直方体の箱を取り付け、この中に塔内と同じ液を満たした。気泡の撮影位置は、ノズルより 0.45 m 上方とした。光源には蛍光灯を用い、カメラと対向して設置した。撮影条件は、絞り 5.6、シャッタースピード 1/1000 s で各実験ごとに数回撮影した。本ガス流速範囲内において、気泡径の解析に要する気泡の個数は、50 個程度で統計的に十分信頼できることが報告されている⁴⁾。そこで、得られた写真より 50~80 個の気泡を取り出し、これらを回転楕円体とみなして、それぞれの長径 a 及び短径 b を測定した。 a 、 b より球相当直径 d を次式で求めた。

$$d = (a^2b)^{1/3} \dots\dots\dots (1)$$

得られた d と累積度数との関係の一例を対数確立紙に点綴し Fig. 2 に示した。同図から気泡径分布は加圧系の場合も含めていずれも直線となり、対数正規分布に従うことがわかる。対数正規分布の密度関数は次式⁶⁾で示される。

$$\frac{n}{\Sigma n} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \log S} \exp\left[-\frac{(\log d - \log \bar{d})^2}{2(\log S)^2}\right] \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 \bar{d} は幾何平均気泡径、 S は標準偏差でそれ

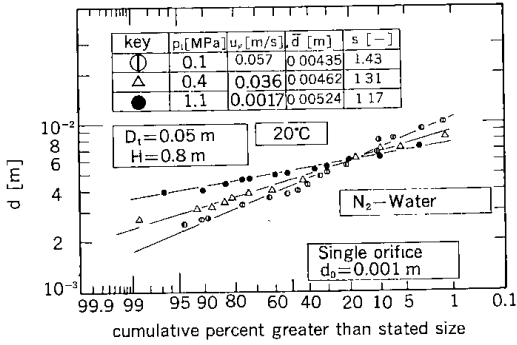


Fig. 2 Bubble-size distribution

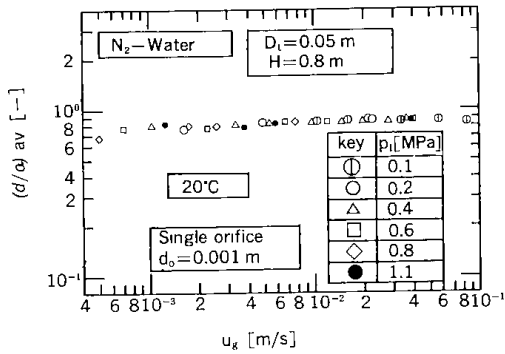


Fig. 3 $(d/a)_{av}$ vs. u_g

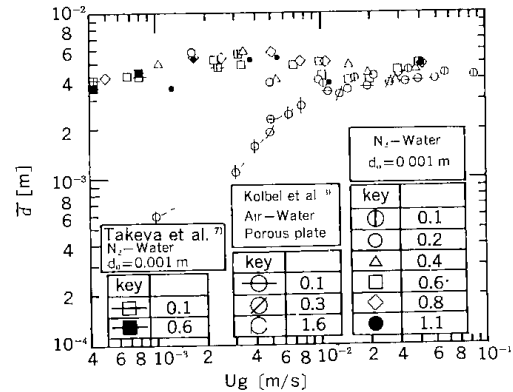


Fig. 4 Geometric mean diameter of bubble vs. gas velocity u_g

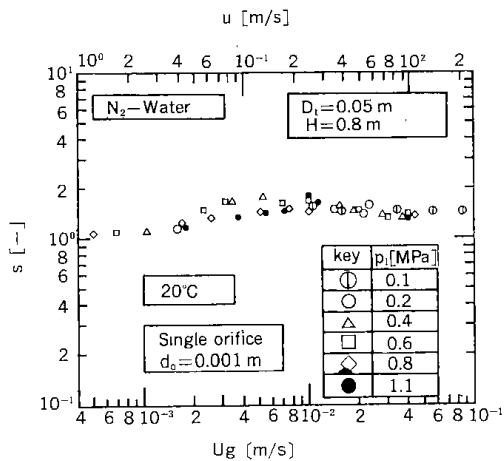


Fig. 5 S vs. u_g

それぞれの次式³⁾で与えられる。

$$\log \bar{d} = \Sigma(n \log d) / \Sigma n \dots\dots\dots (3)$$

$$\log S = \{ \Sigma [n (\log d - \log \bar{d})^2] / \Sigma n \}^{1/2}$$

$$\dots\dots\dots (4)$$

また、ガスホールドアップ ϵ_G は静止液高 L_S と流動層高 L_F を測定し、これらを用いて次式で算出した。

$$\epsilon_G = 1 - L_S / L_F \dots\dots\dots (5)$$

気泡群の上昇速度は次式²⁾より求めた。

$$u_B = u_g / \epsilon_G \dots\dots\dots (6)$$

3. 実験結果

3.1 気泡の形状

気泡の形状を、気泡の球相当直径 d と長径 a との比 d/a で表わし、その平均形状 $(d/a)_{av}$ を次式で算出した。

$$(d/a)_{av} = \Sigma (d/a) / \Sigma n \dots\dots\dots (7)$$

Fig. 3 に $(d/a)_{av}$ とガス空塔速度 u_g との関係を示した。図示の結果から気泡の形状に対する圧力の影響は、小さいことがわかった。また、 u_g が 0.005 m/s 以上では、 $(d/a)_{av}$ はほぼ 0.85 の一定値を示した。

3.2 気泡の大きさ と 気泡径分布

上述の方法で求めた幾何平均径 \bar{d} ならびに標準偏差 S と u_g との関係を示して Figs. 4, 5 に示した。Fig. 4 の結果から u_g が 0.001 m/s 以下では、 \bar{d} はほぼ一定となる。一方、Fig. 5 の結果から、同じ u_g の範囲では S もほぼ 1.1 の一定値となり、均一な気泡が生成していることがわかる。ガス流量が小さい場合には、気泡の発生間隔が長く、そのため気泡は互いに影響しあうことなく発生するので、ほぼ均一な大きさの気泡になるものと考えられる。 u_g を増してゆくと気泡の発生間隔は次第に短くなり、互いに干渉し始めるため S は 1.1 より大きくなり、只木らの結果⁶⁾と同様の傾向を示している。一方 \bar{d} は u_g の増加とともに徐々に大きくなって、 u_g が 0.003 m/s 付近で極大値となる。 \bar{d} と S に対する塔内圧力 p_i の影響は、Figs. 4, 5 に図示の結果からあまり大きくないことがわかる。

また、本結果と比較のために Fig. 4 の図中に Kölbl ら⁹⁾、武谷ら⁷⁾のデータも示したが、彼らも \bar{d} に対する圧力の影響がほとんど認められなかったと報告している。なお、Kölbl らのデータはガス分散器に多孔質板を用いた場合の結果であり、単一オリフィスの場合と異なっている。これは気泡

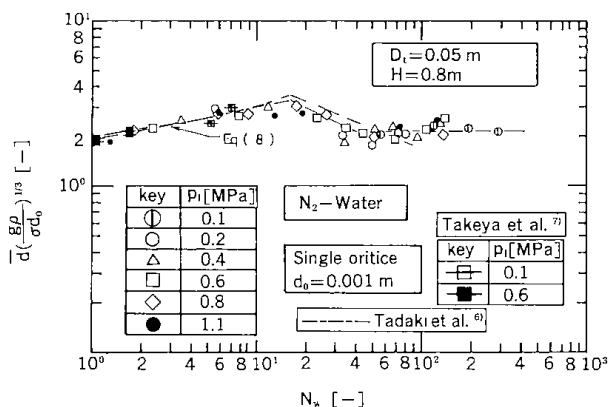


Fig. 6 $\bar{d}(g\rho/d_0\sigma)^{1/3}$ vs. N_w

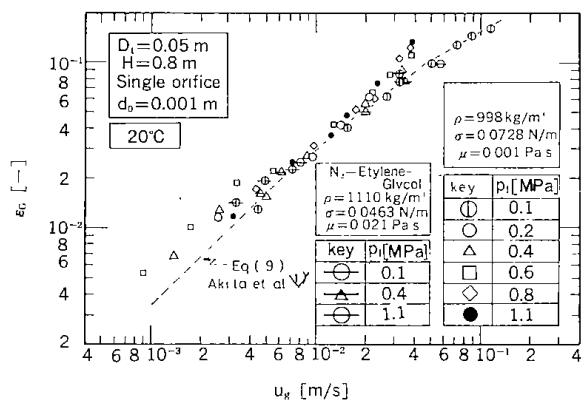


Fig. 7 Effects of u_g , p_i and liquid on ϵ_G

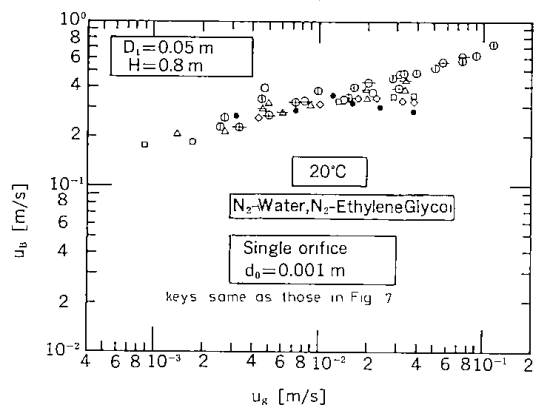


Fig. 8 u_B VS. u_g

の発生機構が異なるためと思われる。

Fig. 4 の \bar{d} と u_g との関係が無次元気泡径 $\bar{d}(g\rho/d_0\sigma)^{1/3}$ と無次元パラメータ N_w との関係として只木らの使用した無次元因子⁶⁾を用いて整理し、Fig. 6 に示した。同図より次の相関式が得られた。

$$\begin{aligned} \bar{d}^3 g \rho / d_0 \sigma &= 6 + 2.5 N_w^{0.9} & N_w \leq 15 \\ \bar{d}^3 g \rho / d_0 \sigma &= 1100 N_w^{-1.3} & 15 < N_w \leq 40 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\bar{d}^3 g \rho / d_0 \sigma = 9.3 \quad N_w > 40$$

Fig. 6 の図中に示した実線は Eq. (8) から求めた $\bar{d}(g\rho/d_0\sigma)^{1/3}$ と N_w との関係である。また、

同図中に只木ら⁶⁾と武谷ら⁷⁾の結果も比較のために示した。 N_w が 90 を越えると、本結果の $\bar{d}(g\rho/d_0\sigma)^{1/3}$ の値と只木らの実験式⁶⁾から推定されるその傾向とは大きく異なっている。したがって、 N_w が大きくなると、只木らの実験式⁶⁾から外挿して平均気泡径を推定することができないことがわかった。なお、加圧下における液密度、液粘度、表面張力の値は見当たらないので常圧における値を代替して用いた。

3・3 ガスホールドアップと気泡群の上昇速度

液体に水とエチレングリコールを用いた場合のガスホールドアップ ϵ_G とガス空塔速度 u_g との関係を図 7 に示した。 ϵ_G は u_g の増加とともに増加している。 ϵ_G に対する圧力の影響に関して Kölbl ら³⁾、武谷ら⁷⁾は、ほとんど認められなかったと報告している。しかし、図示の結果から加圧した場合、 ϵ_G は常圧に比べて幾分増加する傾向を示している。また、物性が異なる液体を用いた場合においても同程度のガスホールドアップとなることがわかった。ガス分散器に単一オリフィスを用いた場合の常圧下のガスホールドアップの実験式として秋田ら¹⁾は装置規模、液物性の影響を考慮した次式を提出している。

$$\epsilon_G / (1 - \epsilon_G)^4 = 0.20 (g D_t^2 \rho / \sigma)^{1/8} \cdot (g D_t^3 \rho^2 / \mu^2)^{1/12} \cdot (u_g^2 / g D_t)^{1/2} \quad (9)$$

Fig. 7 に示した図中の点線は Eq.(9) から求めた ϵ_G と u_g との関係であり、本結果の常圧の場合と良好に一致している。

Fig. 7 の結果から気泡群の上昇速度 U_B を Eq. (6) より求め、これと u_g との関係を図 8 に示した。 U_B が増加するにつれて増加する傾向を示している。しかし、加圧した場合、 u_g が約 0.01 m/s 以上になると U_B は減少しはじめる。換言すれば、 u_g が 0.01 m/s 以上では、加圧によりガスの滞留時間が増加することを示している。

4. まとめ

ガス分散器として単一オリフィスを取り付けた気泡塔内の気泡の大きさやガスホールドアップなどを塔内圧力が 0.1~1.1 MPa の範囲内で測定し、以下の結果を得た。

- 1) 気泡径分布は対数確率分布に従う。
- 2) 気泡径、気泡径状、気泡分布に及ぼす圧力の影響について、従来の研究より操作範囲を拡張して検討したが、その影響は本実験範囲においてあまり大きくなかった。

- 3) 気泡の大きさは、加圧系も含め Eq.(8)を用いて推定することができる。
- 4) 加圧するとガスホールドアップは、幾分増加する傾向を示した。また、気泡群の上昇速度はガス空塔速度が 0.01 m/s 以上の場合、加圧することによって減少することがわかった。

文 献

- 1) Akita, K. and F. Yoshida: Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 12, 76 (1973)
- 2) Kato, Y.: Kagaku Kōgaku., 27, 887 (1963)
- 3) Kölbl, H., E. Borchers and H. Langemann: Chem. Eng. Tech., 33, 668 (1961)
- 4) Koide, K., T. Hirahara and H. Kubota: Kagaku Kōgaku., 30, 712 (1966)
- 5) Leibson, I., E. G. Holcomb, A. G. Cacosso and J. J. Jacmic: A. I. Ch. E. J., 2, 296 (1956)
- 6) Tadaki, T. and S. Maeda: Kagaku Kōgaku., 27, 147 (1963)
- 7) Takeya, G., T. Ishi, K. Makino, M. Makabe, Y. Shirato and T. Sato: Bulletin of the Faculty of Engineering Hokkaido University., 42, 81 (1967)

Nomenclature

a = Length of major axis of bubble [m]

b = Length of minor axis of bubble [m]
 d = Equivalent spherical diameter of bubble [m]
 \bar{d} = Geometric mean diameter of bubble [m]
 d_o = Orifice diameter [m]
 D_t = Column diameter [m]
 g = Gravitational acceleration [m/s²]
 H = Height of column [m]
 L_f = Height of bubble aed [m]
 L_s = Initial height of liquid in column [m]
 n = Number of bubbles [-]
 p_i = Pressure of column [MPa]
 N_{Fr} = Froude number ($= u^2/gd_o$) [-]
 N_w = Dimensionless parameter ($= N_{Fr}^{-0.5} \cdot N_{We}$) [-]
 N_{We} = Weber number ($= d_o u^2 \rho / \sigma$) [-]
 S = Standard deviation [-]
 u = Gas velocity through nozzle at experimental conditions [m/s]
 u_g = Superficial velocity of gas at experimental conditions [m/s]
 ρ = Liquid density [kg/m³]
 σ = Surface tension [N/m]
 μ = Liquid viscosity [Pa.s]
 ε_G = Gas hold-up ($= 1 - L_s/L_f$) [-]

Bubble characteristics in a pressurised gas bubble column

Kiyoshi IDOGAWA, Kōji IKEDA
and Takashi FUKUDA

The behavior of bubbles in a gas bubble column with a single orifice have been investigated under pressure in the range of 0.1-1.1MPa.

The results are following,

- 1) The effects of pressure on the size of bubbles, the shape of bubbles and the distribution of bubble diameter in the range of experimental conditions are small.
- 2) The size of bubbles can be estimated by means of the experimental correlation including the operating conditions under pressure.
- 3) The gas hold-up slightly increases under pressure.

脈動流動層における粒子の飛び出し

細田 英雄

脈動数 20~400 l/min の脈動を流動化ガスに与え、内径 0.09 m、高さ 1.1 m の流動層における粒子の飛び出しを測定した。実験は、シリカバルーンを流動化粒子とし、回分法で行い、一定時間毎に飛び出し粒子を捕集し、秤量して粒径分布を求めた。また、流動層内の気泡のホールドアップ、頻度及び上昇速度を電気容量法によって測定した。得られたデータから、飛び出し速度定数を求め、脈動の効果を検討した。

その結果、流動化ガスに脈動を与えることによって粒子の飛び出しを減少できること、脈動数と共に飛び出し量は増加し、脈動数 400 l/min では、通常の流動層の場合とほぼ同じになること、脈動流動層の飛び出しがフリーボードにおけるガス流れの息つき現象によって影響されることが解った。

1 緒言

流動層は、きわめて粒子の混合効果がよく、層温度が均一になるなどの長所がある反面、系外への微粒子の飛び出しがある。そのため、飛び出す粒子の反応が不十分となり、装置の設計や運転においてこの飛び出し現象は、重要な課題である。飛び出しの抑制方法としては、フリーボード部にパツフル板を取り付ける方法^{1,2)}、あるいはフリーボード部から排気口にかけて広がった円錐型流動層³⁾などによる方法が検討されている。これらの方法は、いずれも通常流動層によるものである。一方、流動化ガスに脈動を与えることによって、通常の流動層では観測できないいろいろな現象が生ずることが報告されている⁴⁻¹⁰⁾。しかしながら、脈動を与えた流動層からの微粒子の飛び出しに関する研究は、まだみあたらない。

そこで本研究では、回分流動層で流動化ガスに脈動を与え、微粒子の飛び出し実験を行うとともに、気泡のホールドアップ、頻度、上昇速度などを測定し、通常の流動層との比較を行ったので報告する。

2 実験

2・1 試料

本実験で用いた試料は、シリカバルーンと呼ばれる中空のガラス状微粒子 (Micro glass balloon) である。試料のシリカバルーンには、中空状でな

いものも含まれているので、水洗いで分離し、水に浮いたバルーンを実験用試料とした。ふるいは標準フルイを使用し、粒子径 100 μm 以上はロータップ、それ以下の粒子は超音波式ハンドシフター (SW-20 型) でふるい分けを行った。その粒径分布を Fig. 1 に示す。試料の幾何平均粒径は 200 μm である。また、終端速度 $u_t^{(11)}$ の計算結果を図の上端に示してある。

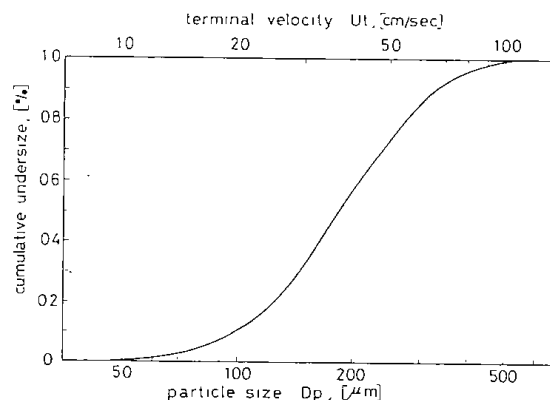


Fig. 1 Size distribution of micro glass balloon

Table 1 Properties of fluidizing particles

particles	Micro glass balloon
Density, ρ_s	0.45 g/cm ³
Bulk density, ρ_b	0.16 g/cm ³
Average particle size, \bar{D}_p	200 μm
Minimum fluidization gas velocity,	Umf 0.7 cm/sec
(by air at 20°C, 1 atm)	

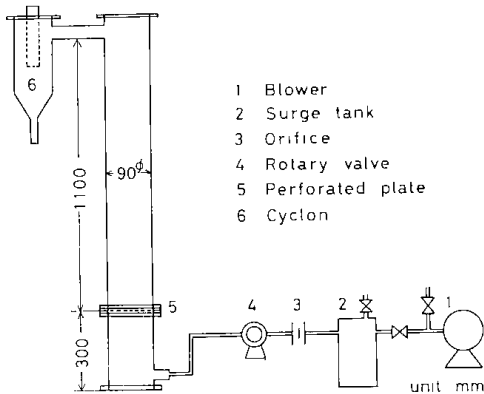


Fig. 2 Experimental equipment

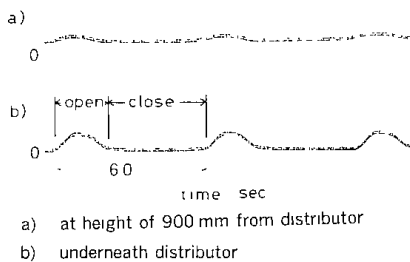


Fig. 3 Pulse shapes in fluidizing gas flow

Table 2 Experimental conditions

Sample weight	100 g
Fluidized bed height, L_f	150 mm
Superficial gas velocity, U_o	24.5, 30.0 cm/s
Fluidization gas ratio, U_o/U_{mf}	35, 43

バルーンの様態値を Table 1 に示す。密度 ρ_s は、バルーンの数をかぞえ、その重量を体積で割って算出した。粒子層の見掛け密度 ρ_b は 200 ml の容器に試料を入れ、数回タッピングを与え、目減りした分を加えながら測定した。

2・2 実験装置及び方法

実験装置の概略を Fig. 2 に示す。流動層は内径 90 mm ϕ 、分散板から排気口までの高さ 1100 mm のアクリル樹脂製のものである。分散板は、2 mm ϕ の孔を 30 個あけた開孔比が約 1.5% の多孔板で、微粒子が落ちないように分散板上に 80 mesh の金網を張って使用した。ブローからの流動化空気は、サージタンク (100 l 用ドラム罐)、オリフィス板を通して、回転バルブによって脈動を与え、分散板下部から流動層に供給する。回転バルブの回転を無段変速機で変え、所定の脈動を発生させた。なお、流動化空気の流量は、あらかじめ回転バルブの後に乾式流量計を設置して測定した。脈動時の流動化ガス流速 U_o は、この流量の時間平均値から計算して求めた。圧力センサーを使用し、ペン

書きオシログラフで記録した脈動の波形を Fig. 3 に示す。図中で a) は分散板上 900 mm, b) は分散下部で測定した脈動波形である。回転バルブの開いている時間は 1 分間あたり約 20 秒間、閉じている時間は約 40 秒間である。主な実験条件をまとめて Table 2 に示す。

実験は、次のようにして行った。バルーンを 100 g 流動層に充填し、回転バルブを回転させておき、その後、ブローで空気を分散板下部から供給して流動化する。飛び出した微粒子は、サイクロンで一定時間々隔に捕集し、その粒径分布及び飛び出し量を測定した。

また、気泡の測定¹²⁾は、一対の針状電気容量プローブを流動層上部より挿入し、分散板よりの高さ 93 mm の位置で行った。プローブからの信号をカセットデータレコーダで記録し、その再生信号を電子計算機によって処理し、気泡のホールドアップ、頻度、縦径、上昇速度を算出した。

3 実験結果と考察

3・1 粒子の飛び出し

実験装置のフリーボード部における粒子の動きを目視により観察した。脈動数の少ない 20~240 l/min の場合には、空気が流れた時に粒子は上昇し、空気が停止している時には粒子が下方に引き下げられ、息つきをしているような状態が観察された。また、粒子はフリーボードの中心部で上昇し、壁面近傍では下降していることが観察された。一方、通常の流動層と脈動数の多い場合には、粒子がほぼ連続的にフリーボード部を上昇し、その一部が壁内面に沿って下降した。

流動層内に残留している粒子量の仕込み量に対する割合 C_s と時間 θ の関係を Fig. 4 (a), (b) に示す。図の (a) と (b) を比較して、流動化ガスの流速が大きい場合には、粒子の飛び出し量が多いことが解る。層内残留粒子の割合 C_s は実験の初期において時間とともに直線的に減少し、その後はしだいに飛び出し量が減少して、60 分経過後ではほとんど飛び出さなくなることが解る。このように時間の経過とともに直線からずれるのは、回分式流動層であるため、実験初期に流動層内に投入した粒子量が時間とともに減少したためと考えられる。通常の流動層 ($F=0$ l/min) と脈動数の多い場合 ($F=400$ l/min) には、飛び出し量は多く、ほぼ同様な飛び出しの傾向を示している。また、脈動数

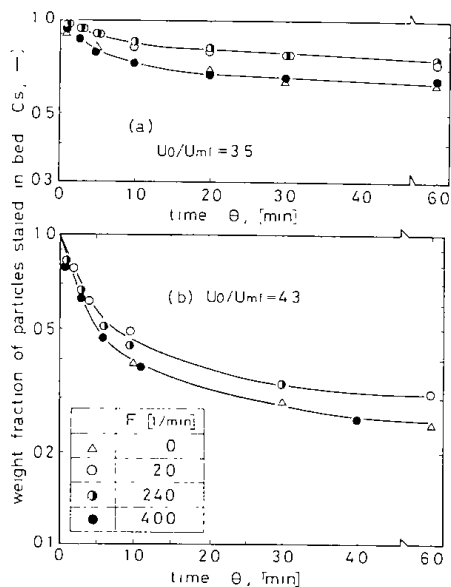


Fig. 4 Relationship between weight fraction of particles staid in bed and elapsed time

の少ない $F=20$ と 240 l/min の場合には飛び出し量は少なく、両者は同様な飛び出し傾向を示している。

3・2 飛び出し速度係数

回分式の流動層から粒子が飛び出し、層内残留粒子の割合 C_s が時間 θ とともに直線的に減少する場合には、 $C_s = \exp(-k\theta)$ が成立する。この関係から求めた実験初期における飛び出し速度係数と脈動数 F との関係を図 5 に示す。脈動数 $F=20 \sim 240$ l/min の場合における飛び出し速度係数 k の値は、通常の流動層と脈動数の多い $F=400$ l/min の場合に比べて約 $1/2$ であり、低い脈動数の脈動を流動化ガスに与えることによって粒子の飛び出しを抑制できることが解る。

3・3 飛び出し粒子の粒径分布

ガス流速の比 $U_0/U_{mf}=43$ における飛び出し粒子の粒径分布を図 6 に示す。通常の流動層 ($F=0$ l/min) と脈動数 $F=20$ l/min の場合について、最初の 1 分間 ($\theta=1$ min) に飛び出した粒子の粒径分布を比較してみると、脈動のない場合にはより細かい粒子が飛び出している。このことから、 $F=20$ l/min の脈動流動層では、通常の流動層に比べて、飛び出し量は少なく、細かい粒子が飛び出す選択性がよくないことが解る。また、 $F=20$ l/min の場合、時間 θ の経過とともにしだいに粗い粒子が飛び出している。この傾向は、図 7 に示していないが、通常の流動層においても認められた。

3・4 流動層内の気泡特性

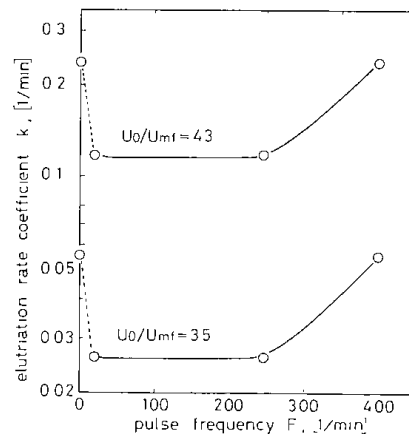


Fig. 5 Relationship between elutriation rate constant and pulse frequency

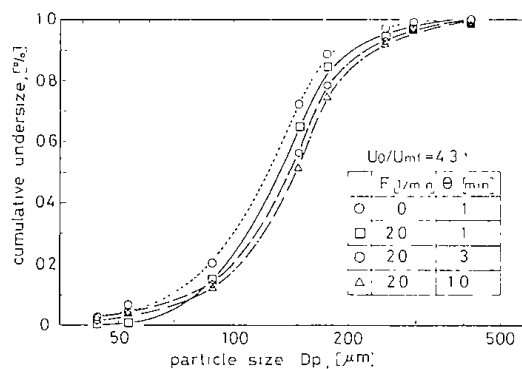


Fig. 6 Size distributions of elutriated particles

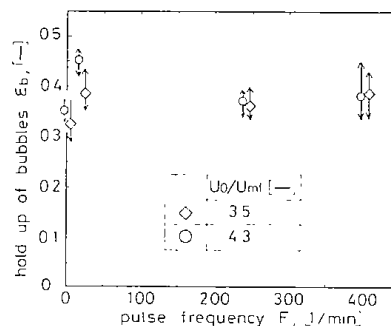


Fig. 7 Relationship between hold up of bubbles and pulse frequency

脈動流動層における気泡による粒子の飛び出しに対する影響を調べるために、流動層内の気泡特性を測定した。気泡のホールドアップ ϵ_b と脈動数 F の関係を Fig. 7 に示す。脈動流動層における気泡のホールドアップは、通常の流動層 ($F=0$ l/min) に比べてやや大きい値を示している。気泡のホールドアップの脈動数と、ガス流速比 U_0/U_{mf} による顕著な差は認められない。

気泡の頻度 n_b の時間 θ による変化を調べたところ最初の 3 分間の n_b は 13 l/sec であり、4 分以降

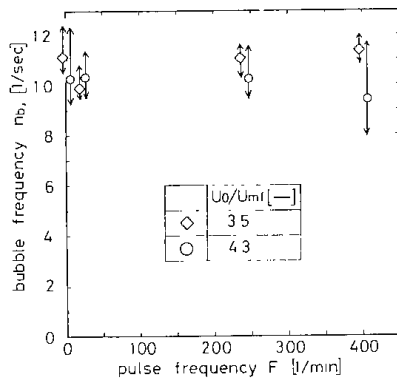


Fig. 8 Relationship between bubble frequency and pulse frequency

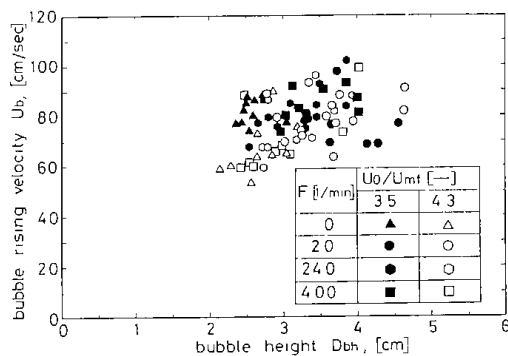


Fig. 9 Relationship between bubble rising velocity and bubble height

では、7~8 l/sec となり、時間とともに減少した。このことは、時間の経過とともに微粒子が飛び出し、層内に残留する粒子の粒径が大きくなったためと考えられる。気泡の頻度 n_b と脈動数 F との関係を図 8 に示す。脈動数とガス流速比 U_0/U_{mf} による気泡の頻度の変化はほとんど認められない。

気泡の上昇速度 U_b と気泡の縦径 D_{bh} との関係を Fig. 9 に示す。気泡の縦径が増加すると気泡の上昇速度は増加する傾向にあるが、脈動数 F 及びガス流速比 U_0/U_{mf} による明確な差異は認められない。

以上のことから、脈動流動層における気泡の挙動は、通常の流動層とほとんど同様であることが解った。したがって、脈動流動層の粒子の飛び出しに対して、層内の気泡の挙動がほとんど影響していないものと考えられる。

4 結 言

流動化粒子としてシリカバルーンを使用し、回分式脈動流動層における粒子の飛び出しについて実験による検討を行った。その結果、次のような

知見を得た。

- 1) 脈動数が 20~240 l/min の脈動流動層では、脈動のない通常の流動層に比べて、粒子の飛び出しが少なく、細い粒子が選択的に飛び出す分級効果が少ない。
- 2) 脈動数を 400 l/min 程度に増加させると、粒子の飛び出しの挙動は、通常の流動層の挙動と同様になる。
- 3) 脈動流動層における気泡の挙動は、通常の流動層と比べて、ほとんど差がない。
- 4) 脈動流動層における粒子の飛び出しは、フリーボード部におけるガス流れの息つき現象に強く影響されるものと考えられる。

〔謝 辞〕

本研究にあたり、種々有益な助言を富田稔課長、新川一彦課長からいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) Harrison, et al.; Trans. Instn. Chem. Engrs., 52, 213 (1974)
- 2) 平間, 細田, 河内山, 三浦, 新川, 山口, 西崎, 堀尾; 化学工学協会 第12回秋季大会 (1981)
- 3) 細田, 新川, 石橋, 野田; 木材学会誌, 29, No. 2 (1983)
- 4) R. D. Morse; Ind. Eng. Chem., 47, 1170 (1955)
- 5) L. Massimilla et al.; C.E.P. Sympo. Sers., No. 62, 62, p. 63 (1967)
- 6) M. Kobayashi et al.; C. E. P. Sympo. Sers., No. 105, 66, p. 47 (1971)
- 7) H. W. Wong et al.; The Chem. Eng. J., 2, 104 (1971)
- 8) 加藤, 森, 鞭; 化学工学協会 第37年会要旨集第2分冊, p. 143 (1972)
- 9) 加藤, 北野, 鞭; 化学工学協会 第6回秋季大会要旨集, p. 225 (1972)
- 10) 細田; 北海道工業開発試験所技術資料, 第7号, p. 15 (1978)
- 11) D. Kunii & O. Levenspiel; "Fluidization Engineering", John Wiley and Sons, Inc., New York, 196 p. 76 (1969)
- 12) 富田, 安達, 平間; 化学工学協会第13回秋季大会 SF-205, p. 482 (1979)

Elutriation of Particles from a pulsed Fluidized Bed.

Hideo HOSODA

Particle elutriations from a fluidized bed of 0.09 m I. D. and 1.1 m height were measured under the pulsed gas flowing with frequencies of 20 to 400 l/min. Experiments were performed in the batch system for bed material of micro glass balloons. The elutriated particles were collected at a given interval and weighed, and size distributions were analyzed. Holdup, frequency and rising velocity of bubbles in the fluidized bed were measured by a capacitance method. Elutriation rate coefficients were evaluated from the data and the effect of pulse frequency was discussed.

It is concluded that the particle elutriation from fluidized bed is lowered by the pulsed gas flowing. The elutriation rate constant increases with the pulse frequency and at the frequency of 400 l/min approaches to that from ordinary fluidization. The elutriation from pulsed fluidized bed is affected by the breathing in freeboard gas flow.

技術報告

汚泥の乾燥方法と熱分解性

野田良男

1 緒言

下水の活性汚泥処理に伴ない余剰汚泥が生ずるため、この処理が問題になってきた。本研究は余剰汚泥の乾燥と熱処理を目的として、余剰汚泥の乾燥特性、熱分解性について調べた。一般に汚泥処理には大別して生汚泥と脱水汚泥として処理する方法が考えられる。

生汚泥を用いる場合には、凝集剤、砂の混入が避けられ、汚泥そのものの特性が明らかにできる反面、高含水率(99%)のためこれらの処理が問題となる。また脱水汚泥の場合は、水分は少ないが凝集剤、中和剤、砂等の混入により、例えば熱処理をした場合には、複雑な反応が予測される。本報告では、流動層などによる熱処理のために取扱いの便利な試料を作成するために生汚泥の乾燥法、及びこれらによって得られた試料の熱天秤による熱分解性を調べた。

2 実験及び試料の調整

2・1 試料

東京都下水道局芝浦下水処理場の返送余剰汚泥を、18 lのポリの容器に採取した。上澄液を傾斜して除き、沈澱した汚泥を試料とした。試料は1/3に濃縮された。上にのべた試料は、遠心分離機によって、回転数 3000 rpm で脱水し残渣物を実験に供した。得られた残渣物中の水分は 98%であった。

2・2 実験装置及び実験方法

2・2・1 試料の乾燥

試料 10 g を秤量ビンに秤量する。乾燥器(いすゞ製作所)の乾燥温度($110 \pm 2^\circ\text{C}$)で乾燥時間 1~140 時間での水分量を Wt% で表示した。つぎに試料重量に対し 1, 10, 30% の鋸屑(粒径 0.5~2.0 mm)を磁性乳鉢で混合して得られた混合物の乾燥時間と水分含有量を上にのべた方法で測定した。

2・2・2 熱分解

熱天秤(島津製作所製 TG-3)による熱重量分析し: TG は、窒素及び空気気流中(100 ml/min) 試料量 400 mg/g, 昇温速度 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ として TG 曲

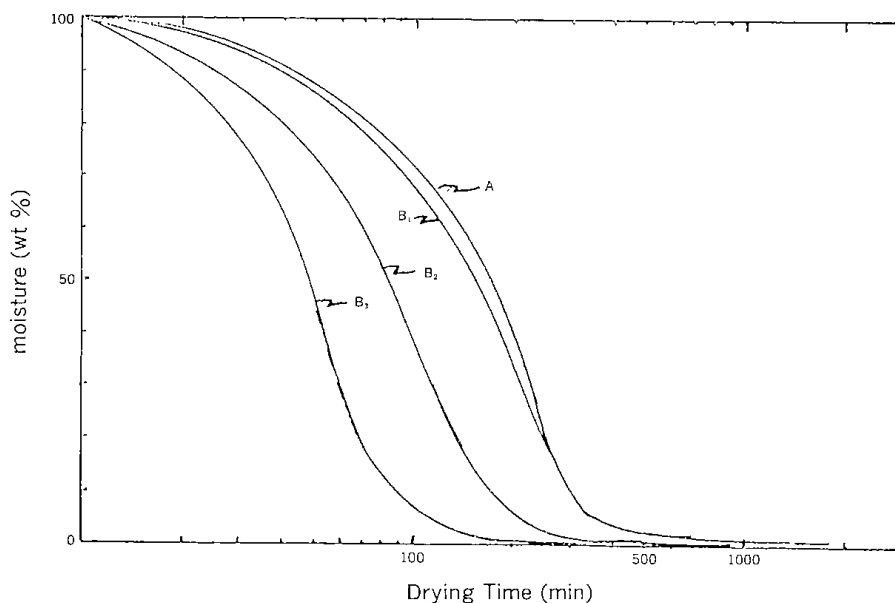
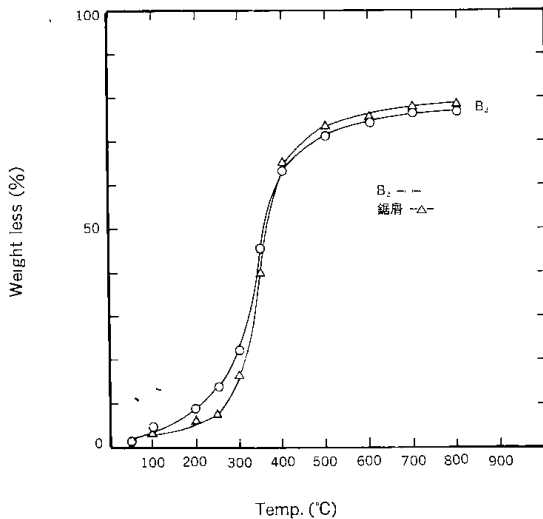
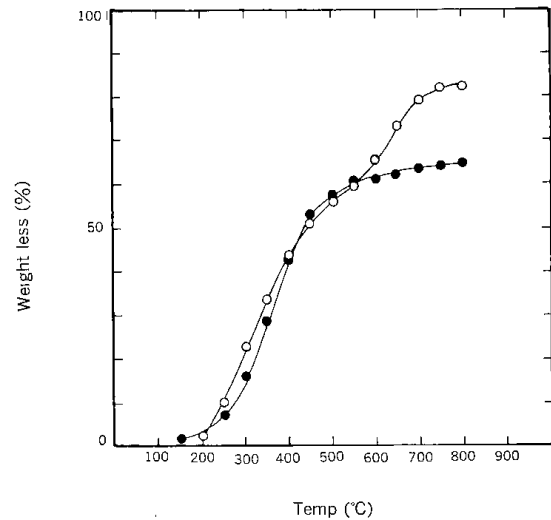


Fig. 1 . Drying characteristic Curve



Sample: B₂ (10% Sawdust+Sludge) and Sawdust
 Sample Weight: 400 mg
 Heating Rate: 6°C/min
 Atmosphere: N₂ 100 ml/min

Fig. 2 Thermalgravimetry of B₂ and Sawdust



Sample A: (Dry Sludge)
 Sample Weight: 400 mg
 Heating Rate: 6°C/min
 Atmosphere: —○— Air —●— Nitrogen

Fig. 3 Thermalgravimetry of Dry Sludge

線を求めた。

3 実験結果と考察

3・1 生汚泥の乾燥特性

2・1によって調整した生汚泥(以後 A 試料と略す)。

A 試料の試料重量に対して鋸屑を 1, 10, 30% と混合した試料を用い(以後 B₁, B₂, B₃と略す)乾燥温度 110±2°C で 1~140時間での水分(Wt%)と各試料の関係を求め Fig. 1 に示した。A 試料は含水率 1.0%まで低下させるためには、乾燥時間は140時間必要とした。また、含水率 30%では、24時間必要とした。そこで乾燥時間を短縮させる目的で、A 試料に鋸屑を混合させた B₁, B₂, B₃を用い、上にのべた方法と同様に乾燥時間(hr)と水分含有率の関係を求め Fig. 1 に示した。水分含有率 1%とするためには、B₁ 試料すなわち鋸屑含有 1%では A に比べ約 4.7倍短縮された。B₂, B₃試料では、乾燥時間 1/19, 1/22とさらに短縮されることがわかった。

これらの原因のひとつとして、定性的には鋸屑を混合することによって、乾燥過程で鋸屑に対して生汚泥中の水分が毛細管現象作用によって付着し、乾燥速度が増大したものと考えられる。

3・2 A, B 試料の熱分解

A 試料及び B₂ 試料について、窒素気流中(100 ml/min)での TG 曲線を求め Figs. 2, 3 に示した。

A 試料の窒素及び空気中での比較では、500°C まではほぼ類似した熱分解曲線上にあるが、500°C をこえると空気中の酸素と反応して急激に減少する。A 試料中にすでに含有している灰分(20%)のみが残留する。これに対して、窒素中では 500°C 以上でも重量減少は緩慢であり、500~800°C で約 10%程度より減少しない。また試料 B₂ と鋸屑のみの(窒素気流中)熱分解性の比較では、A 試料に比べ急激な分解温度(以後この点を分解温度と仮定する。)は、約 410°C で、50°C 低い。B₂ 試料は A 試料に比べ約 3%重量減少率は大きい。これらは鋸屑 100% で 800°C の残渣物が約 30%であることから、B₂ 中の鋸屑は単純に分解すると考えた。

4 結言

1) 生汚泥(A 試料)を用い乾燥温度 110°C での乾燥時間と水分含有率の関係は、24時間で水分含有率は 30%、140時間で 1%であった。

2) 生汚泥(A 試料)に屑を試料に対して、1, 10, 30%を混入した試料(B₁, B₂, B₃試料)の乾燥時間と水分含有率 1%に必要な乾燥時間は、B₁: 30時間、B₂: 25時間、B₃: 20時間であり、A 試料に比べ B₁, B₂, B₃試料は約 4.7, 5.6, 7.0倍に乾燥時間が短縮されることがわかった。本実験の結果は今後、流動層等を用いる熱分解装置などの基礎的な資料の一つとして考えられた。

技術報告

弱粘結炭の流動乾留

細田 英雄・新川 一彦

1. 目的

低温乾留は 500°C 前後で行われ、無煙燃料としての半成コークスと低温タールが回収できる。これらの低温乾留によって、石炭の化学的、物理的変化を総合的に明らかにすることは、石炭の加工利用上からも重要である。

これまで、当所では流動乾留技術の蓄積がある^{1,2)}ことから、本実験は弱粘結炭を原料として、内外併熱方式による流動乾留を行った。乾留温度は 450~600°C、流動乾留中での層内の石炭の挙動及び粘結性と熱処理条件などについて実験を行った。

2. 実験

2・1 試料

石炭は、弱粘結炭である豪州産 Moura 炭及び米国産 Caribbean 炭の 2 種類を実験用試料とした。工業分析、元素分析値(daf)を Table 1 に示す。また、Moura 炭の粒径分布例を Table 2 に示す。Caribbean 炭もほぼ同様の分布を示した。

2・2 実験装置および方法

実験装置は、内径 80 mmφ 及び 155 mmφ の

Table 1 Analyses of coals

	Moura	Caribbean
Moisture	4.3wt%	1.6wt%
Ash	10.4	6.2
Uolatile matter	25.2	28.4
Fixed carben	10.1	63.8
Ultimate analyses [wt%, daf]		
C	83.0	86.8
H	4.6	5.5
O	10.1	4.7
N	1.8	2.0
S	0.5	1.0
Crucible swelling number	6	9

2 種類を用いた。80 mmφ では主に流動化ガスを N₂ とし、155 mmφ は Air を用いて実験を行った。ここでは内径 155 mmφ について説明する。

乾留炉は、Fig. 1 に示す。炉本体はガス分散板から高さ 900 mm で、分散板は孔径 2 mmφ、開孔比 1.5% である。原料は、スクリューフイダーで炉内の分散板直上に供給し、乾留されたチャーは溢流管より排出される。流動化空気は常温常圧の空気をを用いた。

乾留の設定温度は、分散板より 200 mm の位置で測定し、その温度制御は石炭の供給量によって行った。乾留ガスの分析は、集塵箱のあとで測定した。本実験装置では、攪拌羽根によって攪拌し、分散板上の不動粒子層が形成されることを防いだ。

3. 結果

実験結果を Table 3 に示す。Run 1~5 は Moura 炭を原料とした実験である。

Run 1 は、流動化ガスとして N₂ を用いたとき、流動層内の温度分布が大きかった。これは、流動化に必要な N₂ 量が不足していたためと考えられる。

Run 2~4 は、流動化ガスとして空気のみを用いたときであるが、乾留温度が 450~500°C と高くなると、チャーの造粒現象が認められ、さらにその造粒が進むと攪拌装置が停止し、実験が不可能となった。Run 4 の乾留温度が低いときは、長時間

Table 2 Size distribution of Moura coal

[mm]	[wt%]
1.68>	2.49
1.68~0.84	38.26
0.84~0.59	17.43
0.59~0.42	11.67
0.42~0.25	13.37
0.25~0.149	9.11
0.149~0.105	3.22
0.105<	4.35

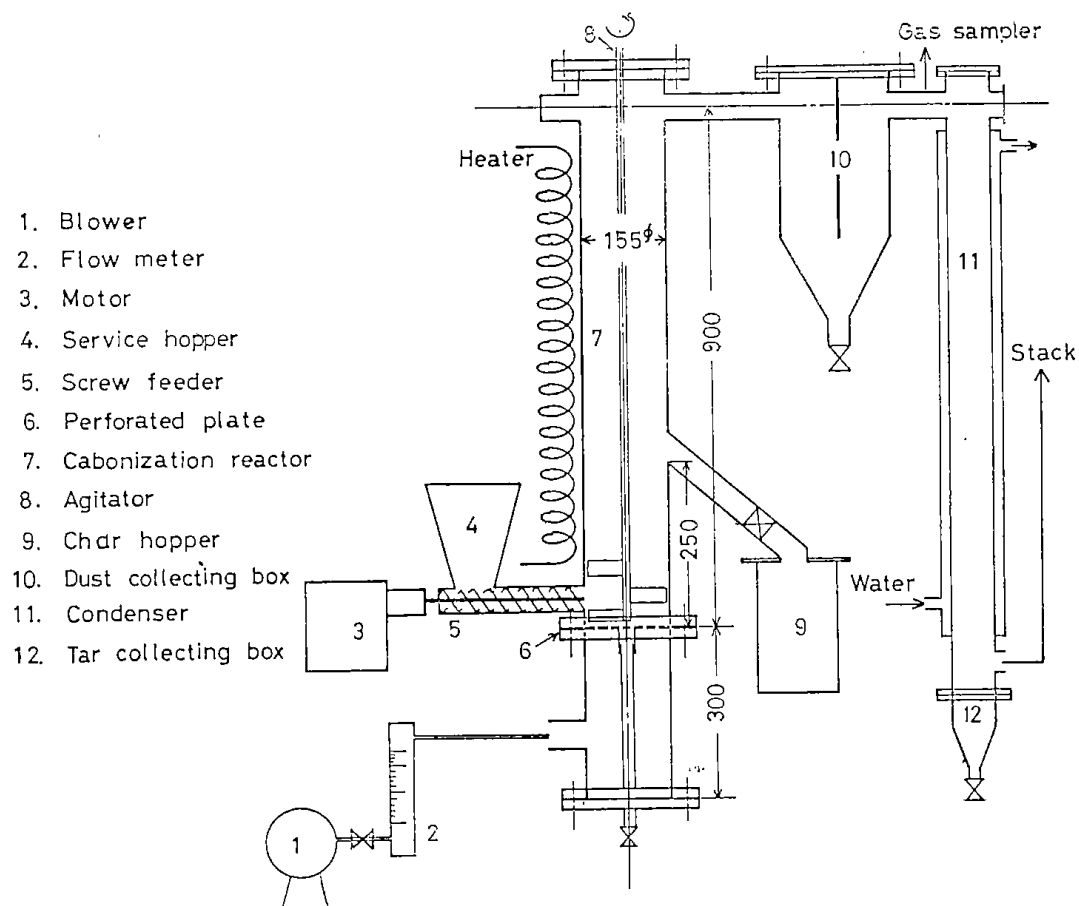


Fig. 1 Experimental equipment

Table 3 Experimental results

Run No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Coal	Moura	Moura	Moura	Moura	Moura	Carib	Carib	Carib.
Bed diameter (I. D), mm	80	155	155	155	80	80	155	80
Coal feed rate, kg/hr	6.17	20.2		55	2.91			
Fluidization gas	N ₂	Air	Air	Air	N ₂ +Air	Air	Air	N ₂ +Air
Flow rate, NI/min	90.4	277		248	74		160	87
Temperature, °C	450	500	450	300	400	300	200	400
Char products, kg/h	4.56			45.15	2.29			
Analyses of gas, vol%								
N ₂		63.99			99.3			99.64
O ₂		0.63			0.29			
H ₂		6.67			0.06			
CO		8.06						
CO ₂		16.21			0.35			0.43
CH ₄		4.41						

Carib. : Caribbean coal

の実験が可能であった。このことは、石炭が弱粘結性であることから、室温から 500°C のチャーを得るには、乾留処理として

- (1) 室温から 300°C へ
- (2) (1) を室温に冷却後 400~450°C へ
- (3) (2) を室温に冷却後 500°C へ

と二または三段の逐次による乾留が必要と考えられる。

Run 5 は、流動化ガスの空気に加え N₂ 比を大きくすることによって、流動層内の温度分布も小さく、チャーの造粒もみられず順調な運転が可能であった。

Run 6~8 は、Caribbean 炭を原料とした実験である。流動化ガスに空気のみによる実験のときは、乾留温度 300°C と低くても、実験開始後 30 分程で層内が着火して実験が不可能となった。そのため、Run 7 では 200°C で一度乾留(酸化)し、そのチャーを Run 8 では N₂ 比を大きくして、二段による逐次乾留実験を行った。その結果、チャーは造粒ができることなく乾留を行うことができた。

文 献

- 1) 北海道工業開発試験所報告, 第 3 号
- 2) 北海道工業開発試験所報告, 第 8 号

北海道工業開発試験所報告
第 31 号

昭和58年3月23日 印刷
昭和58年3月31日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011 (851) 0151
印刷所 協進印刷株式会社
札幌市東区北23条東7丁目
電話 011 (751) 3860

REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO

No. 31 March 1983

Contents

—Review—

- Vibrational Spectrometries for the Analyses of Surface Species Masao HINO..... (1)
The Effects of Ozone on Cells and Their Components Nariko SHINRIKI..... (15)

—Scientific Papers—

Fundamental Study of Wood Pyrolysis

- Pyrolysis by a Fluidized Bed and Examination of Sacharides in the Pyrolygneous Liquor
..... Masakatsu MIURA, Hiroki NISHIZAKI, Ryutaro TANAKA, Fumiko YAKU..... (23)

Thermogravimetric Analysis of Local Woods

- Yoshio NODA, Katsuji ISHIBASHI..... (35)

Hot Isostatic Pressing of Coal-Derived Asphaltenes

- Yoshinori NAKATA, Ryoichi YOSHIDA, Takeshi OKUTANI, Shigeru UEDA
Kohei KODAIRA, Yousuke MAEKAWA, Yuji YOSHIDA..... (47)

Bubble Characteristics in a Pressurised gas Bubble Column

- Kiyoshi IDOGAWA, Kōji IKEDA, Takashi FUKUDA..... (55)

- Elutriation of Particles from a Pulsed Fluidized Bed** Hideo HOSODA..... (61)

—Technical Report—

- Dring Method and Characteristics for Thermal Decomposition of
Activated Excess Sludge** Yoshio NODA..... (67)

Fluidized Bed Carbonization of Weakly Coking Coal

- Hideo HOSODA, Kazuhiko NIKAWA..... (69)

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2-Jō 17-Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan