

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第35号

昭和60年3月

目 次

— (報文) —

- 脱油ハッカ残渣の微生物的利用……………田中重信, 松山英俊, 横田祐司, 石崎紘三…………(1)
- フィリピン産樹木および林産廃棄物を原料とする活性炭の製造(第1報)
……………石橋一二, 新川一彦, 野田良男, 細田英雄, 池畑 昭…………(6)
- フィリピン産樹木および林産廃棄物を原料とする活性炭の製造(第2報)
……………細田英雄, 新川一彦, 石橋一二, 野田良男, 池畑 昭…………(15)
- 有機系水溶液の発熱量測定……………三浦正勝, 西崎寛樹…………(20)
- 木材熱分解の基礎的研究……………三浦正勝, 西崎寛樹, 加我晴生…………(24)
- セルロース系物質の熱分解液中のレボグルコサン…………三浦正勝, 加我晴生, 西崎寛樹…………(30)
- 南国農産廃棄物カサーバ・バガスのガス化
……………三浦正勝, 新川一彦, 西崎寛樹, V. P. Arida, NIST メンバー…………(37)
- 有機系廃棄物の油化……………広沢邦男, 森田幹雄…………(44)

工業技術院

北海道工業開発試験所

脱油ハッカ残渣の微生物的利用

田中 重信, 松山 英俊, 横田 祐司, 石崎 紘三

1. 緒言

ハッカ草は、多年生唇形科に属する植物で、和種ハッカと西洋ハッカに大別される。和種ハッカの日本における主産地は北海道で、北見・網走地方を中心に、メントール採取を目的として栽培されてきた。戦前の最盛期には、作付面積で 21,000 ha, 生産取卸油で 780 t と世界の総生産量の 70% を占めた。その後、中国やブラジルでも生産されるようになり、また、近年は合成品も出回るようになって、これらとの競合が激しくなった。北海道農業試験場を中心とする品種改良¹⁾、栽培方法、機械化栽培体系などの研究が続けられているが、北海道におけるハッカの作付面積は年々減少している。

石油危機以降、再生可能なバイオマスエネルギー源への関心が高まったが、この中で、ハッカは炭化水素を生産する植物、いわゆる石油植物としての可能性から見直されることとなった。しかし、ハッカの含油率は、品種改良されたものでも生草重量の 1% に満たず、バイオマスエネルギー資源としてハッカを考える場合には、油分以外の部分を含めた総合的利用を考える必要がある。

文部省のエネルギー特別研究^{2,3)}の中において、生物エネルギーの利用と開発が取り上げられ、ハッカ油中の生理活性物質の検討⁴⁾、ハッカ油によるエンジンテスト⁵⁾などが行われている。

我々は、脱油残渣の利用を検討することとした。植物体の利用としては、コンポスト化して土地に還元することが考えられる。植物由来のコンポストは、下水スラッジ由来のものなどと異なり重金属などによる汚染の心配がない特徴がある。好氣的コンポスト化過程において、比較的微生物分解を受けやすい部分は好氣的に炭酸ガスと水に分解され、発酵熱を発生する。一方、反すう動物においては、反すう胃内において嫌氣的微生物の作用により、セルロース分を有機酸、糖、菌体などに変えて利用している。本研究では、有機酸など中間生成物の回収の可能性も含め、嫌氣性微生物分

解により、微生物分解性の部分を処理することにした。ここでは嫌氣性菌源の検討、発生ガスおよび培養液中の成分変化の測定についての結果を報告する。

2. 実験

2.1 試料

使用した試料は、北見地方産のハッカを水蒸気蒸留して油分を採取した後の葉の部分である。この試料の組成分析値を Table 1 および Table 2 に示す。また、元素分析値を Table 3 に示す。これを人工培地とともに家庭用ミキサーにかけて破碎して用いた。

Table 1 Chemical composition of mint leaves after steam distillation (as % of dry matter)

Crude protein	15.29
Crude fat	3.82
Nitrogen-free extract	50.98
Crude fiber	13.21
Crude ash	16.70

Table 2 Chemical composition of mint leaves after steam distillation (as % dry matter)

Cellular contents	52.11
Hemicellulose	0
Cellulose	28.27
Lignin	19.62

Table 3 Elementary analysis of mint leaves after steam distillation (as % of dry matter)

C	40.73
H	5.33
N	2.26
S	0.38

(2)

2.2 培地

用いた人工培地の組成を Table 4 に示す。リン酸緩衝液で初発 pH を調整した。人工培地 1 l に対し、試料 20 g を添加し、他に有機炭素源は加えなかった。この場合、炭素と窒素の比 C/N は約 4.3 である。

Table 4 Composition of basal medium

KH ₂ PO ₄	4.5g
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	6.0g
(NH ₄) ₂ CO ₃	5.0g
Yeast extract	0.5g
Mint leaves	20g
deionized water	1 liter
pH	6.8

2.3 植種源

嫌気性菌の植種源としては、羊のルーメン液、堆厩肥およびハッカ蒸留残渣の堆肥を使った。

2.4 実験装置と方法

使用した装置は、Fig. 1 に示すミニジャーで、丸菱理化装置製 MD 250 型、内容積は 2.6 l である。

温度は 37°C に調節し、マグネチックスターラーにより約 300 rpm で常時攪拌した。実験開始の際には、植種源 1 l に人工培地と残渣の混合物 1 l を加え、全量を 2 l としてミニジャーに入れた。

pH は pH メーターで監視した。

ガス発生はマノメーターで検知し、チューブポンプを作動させて発生量相当分を抜き取った。このポンプの回転量の積算値をモーターに連動させたポテンシオメーターの電圧変化値として連続記

録した。ガス組成は、ガスクロマトグラフィーで分析した。

培養液の成分については、所定時間毎にサンプリング口から液を抜き取り、遠沈した後、0.45 μm メンブランフィルターでろ過したものを対象として Beckman 製 TOC 計により有機炭素 (TOC) を、ガスクロマトグラフィーにより低級脂肪酸 (C₂~C₆) を、アンスロン—硫酸法により還元糖を、ガスクロマトグラフィーによりエタノール、ブタノールなどアルコール類を測定した。また、遠沈固形物について乾燥重量とケルダール窒素含量 (TKN) を求めた。

3. 結果と考察

3.1 分解経過

各植種源の場合の分解過程の経過を Figs. 2~6 に示す。

Fig. 2 は、ハッカ堆肥を植種源とし、初発 pH を 7.0 にした場合である。はじめに有機酸、特に酢酸が多く生成し、そのほかにプロピオン酸および酪酸が生成していたことが分かる。約 15 日目頃から酢酸がメタンに変わりはじめ、ガスの発生量が急激に増大した。ガス組成は図中に示していないが、発生量の増大がはじまると同時に、それまで炭酸ガス主体であったものがメタン約 70% の状態になった。TOC は、有機酸の挙動に応じた変化を見せたが、実験終了時でも約 2,000 mg · l⁻¹ が残っていた。

Fig. 3 は、羊のルーメン内容物を植種源として、初発 pH を 6.8 にした場合である。pH は次第に上昇し、酢酸は 8 日目ではほぼなくなり、プロピオン

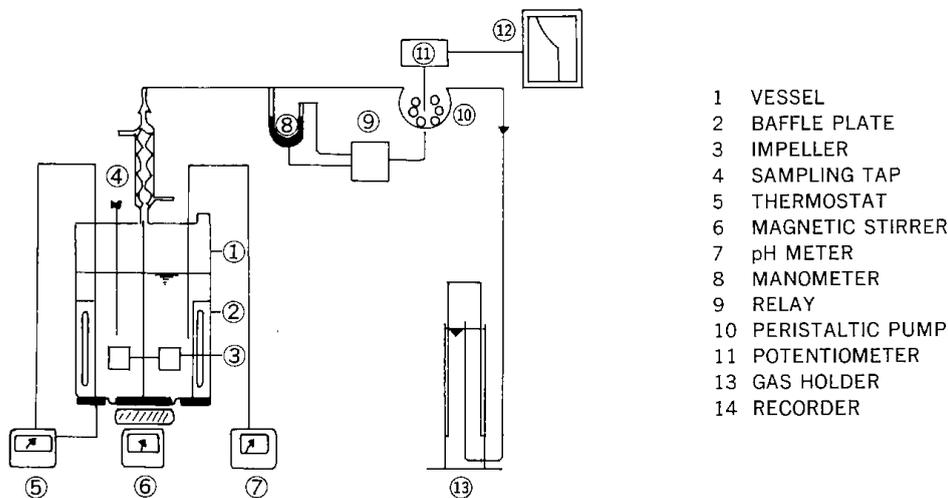


Fig. 1 Schema of fermentor

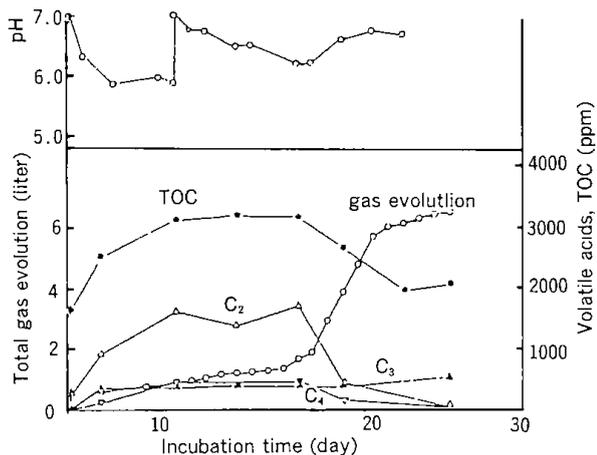


Fig. 2 Degradation time course
Seed: mint compost, Starting pH: 7.0

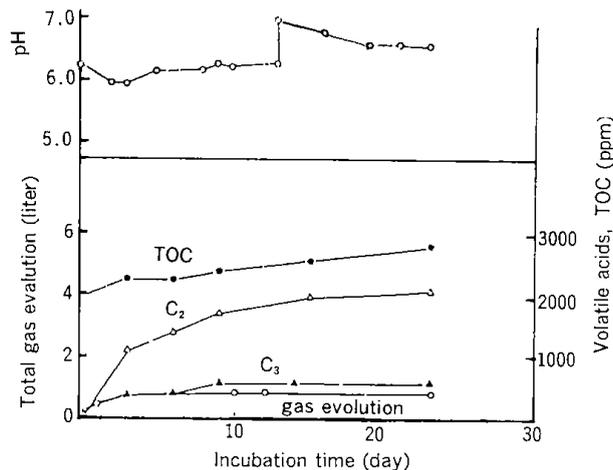


Fig. 4 Degradation time course
Seed: rumen juice, Starting pH: 6.3

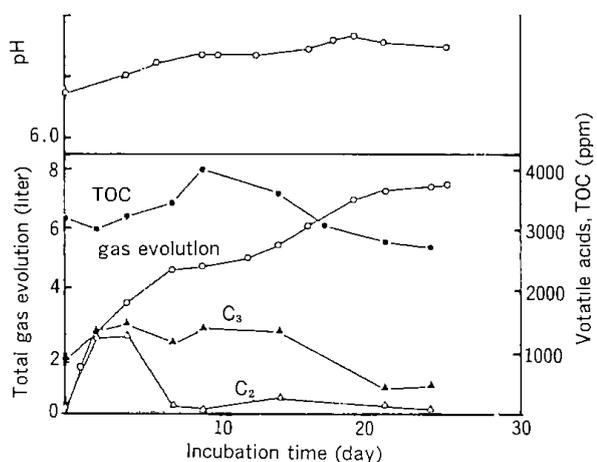


Fig. 3 Degradation time course
Seed: rumen juice, Starting pH: 6.8

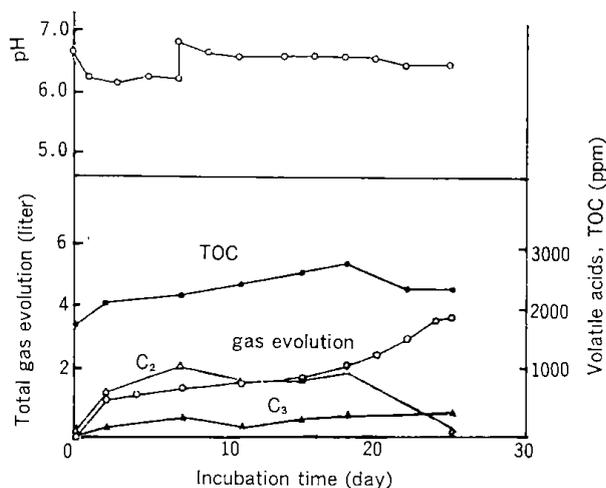


Fig. 5 Degradation time course
Seed: compost, Starting pH: 6.8

酸は14日目頃から減少しはじめ、ガス発生速度は酢酸およびプロピオン酸の減少に対応して増加した。

Fig. 4 は、羊のルーメン内容物を植種源として初発 pH を 6.3 にした場合である。pH は 6.0 付近から上がりガスはほとんど発生しなかった。12 日目に pH を 7.0 に上げたがガスの発生量は増えなかった。酢酸は日数とともに漸増し、TOC も同様に増加した。pH は 7.0 に調整した後再び低下した。

Fig. 5 は、堆肥を植種源として初発 pH を 6.8 にした場合である。開始直後に pH が低下したため、8 日目に 7.0 に調整したが、酢酸濃度やガス発生速度に大きな変化はなかった。18 日目より酢酸濃度が減少し、ガス発生速度が増大した。

Fig. 6 は、堆肥を植種源として初発 pH を 6.3 にした場合である。開始直後に pH はさらに低下し、約 5.5 になって落ち着いた。13 日目に pH を 7.0 に調

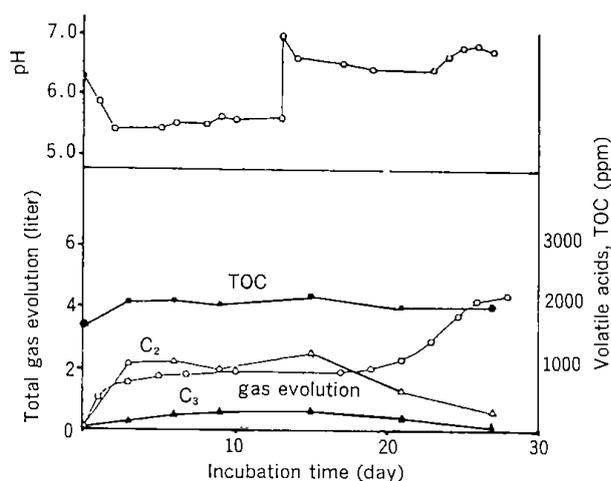


Fig. 6 Degradation time course
Seed: compost, Starting pH: 6.3

整した。実験開始後からの酢酸濃度、ガス発生速度の様子および pH 調整後の pH の挙動は Fig. 5 の場合と類似している。

(4)

Figs. 2~6のいずれの場合も TOC は有機酸の挙動に応じた変化を見せているが、有機酸が少なくなった各実験終了後においても 2,000~3,000 mg・l⁻¹ 残存していることがわかる。

発生ガスの組成をガスクロマトグラフィーで調べた結果、培養初期には炭酸ガスが多かったが、次第にメタンが増加した。また、羊ルーメン内容物を植種した場合には他の植種源の場合よりも水素が多かった。

これらの結果から各植種源の特徴を見ることにする。ハッカ堆肥の場合、はじめの有機酸生成の段階で pH が低下しても、これを 7 に調整することによってメタン化が進行し、そのガス発生速度は最も大きい。ルーメン内容物の場合は、いったん pH が 6 付近まで低下するとその後 pH を 7 に調整してもメタン化は起きにくい。この原因として、植種源に含まれるメタン生成菌の pH 耐性の違いが考えられる。すなわち、ハッカ堆肥及び堆厩肥の場合には、メタン生成菌が分解初期の pH 低下に耐え、pH を 7 に調整した後にメタン生成能を発揮するのにに対し、ルーメン内容物の場合は、いったん pH が低下すると活性がなくなることが考えられる。

一方、メタン生成菌には基質として水素と炭酸ガスを利用するものと酢酸を利用するものがあるが、本実験装置においては、シール部およびガス発生量測定部のチューブポンプの部分から水素が透過によって系外に出る結果、水素を基質とする菌にとって基質不足になったことも考えられる。しかし、透過する水素は一部分であり、そのために Fig. 4 のようにガス発生がほとんど停止することはないだろうから、主たる原因は活性の低下であると思われる。ただし、発生ガス中の水素含量が多い場合にはチューブから透過する分が誤差となり、過小な測定値を与えることになる。この誤差は、ガス発生量の少ない場合ほど相対的に大きくなる。

3.2 還元糖およびアルコール類

アンスロン-硫酸法によって測定した還元糖(グルコース換算値)を Fig. 7 に示す。いずれの場合も培養開始時には 300 mg・l⁻¹ 前後の還元糖があったが 1~2 日間で 100 mg・l⁻¹ 程度になり、その後は大きな変化はなかった。はじめは原料に含まれていたものが溶出し、その後微生物分解によって生じた糖はすぐ消費されて蓄積しなかったものと思われる。

ガスクロマトグラフィーで測定した結果、アルコール類はほとんど検出されなかった。本実験では、糖濃度、pH、溶存酸素濃度の点でアルコールが生成する条件になっていないためであると思われる。

3.3 固形物分解率とガス発生量

培養過程で採取した試料中の固形分について、ケルダール法によって全窒素量を測定し、別に求めた原料中の全窒素量(2.26%)および菌体中の全窒素含量を用いて次式により原料ハッカ葉部の分解率を求めた。菌体中の全窒素含量としては、細菌の一般的組成式として使われている C₅H₇O₂N⁶⁾より近似的に10%とした。

$$\text{分解率 (\%)} = \frac{(W_I + W_F) - W_E}{W_F} \times 100 \dots\dots(1)$$

$$W_{ID} = W_I + W_{IC} \dots\dots(2)$$

$$\text{TKN}_I = 0.0226W_I + 0.1W_{IC} \dots\dots(3)$$

$$W_{ED} = W_E + W_{EC} \dots\dots(4)$$

$$\text{TKN}_E = 0.0226W_E + 0.1W_{EC} \dots\dots(5)$$

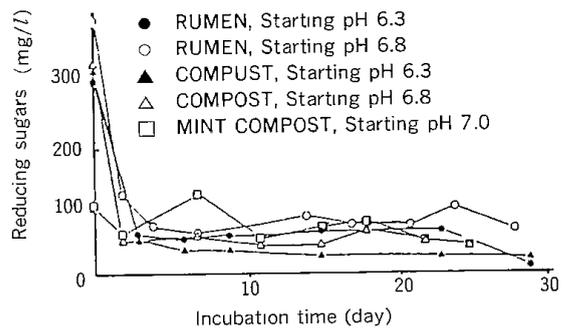


Fig. 7 Reducing sugar content

ここに、

- W_I : 供給前の培養液中の未分解物 [g]
- W_{IC} : 供給前の培養液中の乾燥菌体量 [g]
- W_{ID} : 供給前の培養液中の乾燥固形物量 [g]
- TKN_I : 供給前の培養液中のケルダール窒素 [g]
- W_E : 終了時の培養液中の未分解物 [g]
- W_{EC} : 終了時の培養液中の乾燥菌体量 [g]
- W_{ED} : 終了時の培養液中の乾燥固形物量 [g]
- TKN_E : 終了時の培養液中のケルダール窒素 [g]
- W_F : 供給ハッカ葉部の乾燥重量 [g]

これらのうち、W_{ID}とTKN_IおよびW_{ED}とTKN_Eの値が実測により求まるので、それぞれ Eqs.(2)と(3)を連立させて W_Iを、および Eqs.(4)と(5)を連立させて W_Eを算出できる。従って実測による W_Fの値と Eq.(1)から分解率を求めることができる。

求めた分解率をガス発生量と合せて Table 5 に

Table 5 Gas yield and final degradation

SEED	STARTING PH	INCUBATION PERIOD (day)	GAS YIELD (ml/g)		FINAL DEGRADATION OF MINT LEAVES (%)
			TOTAL	METHANE	
COMPOST	6.3	29	190	90	74.5
COMPOST	6.8	25	200	70	81.5
RUMEN	6.3	29	40	5	75.6
RUMEN	6.8	25	375	160	68.0
MINT COMPOST	7.0	25	320	180	91.8

示す。ガス発生量は条件毎に大きく異なり、特に羊のルーメン内容物植種の場合で初発 pH を 6.3 にしたときは極端に少なく、またメタン含有率も他に比べ著しく小さい。一方、上述した方法によって求めた分解率は、ガス発生量の大小にかかわらず大きな違いはないことが分かった。

4. 結論

ハッカの水蒸気蒸留残渣物の葉部について、嫌氣的微生物分解をした結果、植種源、初発 pH の如何にかかわらず固形物は分解して、低級脂肪酸 ($C_2 \sim C_6$) を生成した。特に C_2 (酢酸) と C_3 (プロピオン酸) が著量であった。培養初期の発生ガス中には炭酸ガスが多く含まれていたが、羊ルーメン内容物植種の場合には水素が含まれていた。初発 pH を 6.8 にした場合は、生成した脂肪酸がメタンに分解したが、初発 pH を 6.3 にした場合には脂肪酸が生成する段階で pH がさらに低下し、それ以後の反応は進行しなかった。アルコール類は検出されなかった。還元糖は、反応開始後ほぼ一定値を示した。可溶性全有機炭素 TOC は、脂肪酸のなくなった時点でも高い値を示し、分解生成物が脂肪酸、アルコール、還元糖以外の形で残っていたものと思われる。

ハッカ脱油残渣の利用法としては、莖部などリグニン分が多く硬い部分はコンポストとして用い、葉部は微生物作用により分解することが考えられ

る。

本報告で述べた嫌氣性微生物分解はその一つであり、分解反応が完全に進むとメタンになる。一方、初発 pH や嫌氣性微生物植種源の条件によっては中間段階の有機酸ができたところで反応が止まる。従来の、廃水・廃棄物処理の観点から見たメタン発酵処理においては、中間段階で反応が止まることは好ましくないが、ここで有用物の回収という観点から見るとメタンにするよりも $C_2 \sim C_4$ の有機酸を回収できるほうが化学原料などとしての用途の面から有利であると思われる。ただし、この場合最も多く生成する酢酸でも濃度が $2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ほどであり、適当な分離法が利用できることが前提になる。

謝辞

本研究に御協力いただいた農林水産省北海道農業試験場・笠野秀雄室長、酪農学園大学・檜崎昂教授および北海道大学農学部・西村弘行助手に感謝いたします。

(付記)

本報告の内容は、大部分下記に掲載されたものである。

北海道バイオマス会議資料集, p. 28, 1982年4月

文献

- 1) 笠野, 津田: 北海道バイオマス会議資料集, p.9 (1982)
- 2) 文部省科学研究費補助金, エネルギー特別研究昭和56年度研究計画概要 (1981)
- 3) 同上 昭和56年度研究成果報告 (1982)

- 4) 西村, 水谷: 北海道バイオマス会議資料集, p.13 (1982)
- 5) 寺尾, 松居: 同上, p.33 (1982)
- 6) McKinney: "Microbiology for Sanitary Engineers", McGraw-Hill Co. (1962)

フィリピン産樹木および林産廃棄物
を原料とする活性炭の製造 (第1報)
流動化法による破碎活性炭*¹

石橋 一二, 新川 一彦, 野田 良男
細田 英雄, 池畑 昭

**Production of Activated Carbon from Tropical Plants I.
Production of powdered carbon by the fluidized bed method*¹**

Katsuji ISHIBASHI, Kazuhiko NIKAWA, Yoshio NODA,
Hideo HOSODA and Akira IKEHATA

This report describes basic experimental studies aimed at exploring technical approaches HI to the production of powdered activated-carbon by the fluidized-bed method from tropical plants which have not been utilized for industrial purposes previously. Nine species of Philippine woods and the waste from coconut processing were selected as originating materials, and were reduced to small particles ranging from 0.2 to 2 mm by crushing and screening.

Carbonization proceeded continuously by utilizing the heat of self-combustion triggered by an electrical heater at the start of the operation. The carbonization temperature was kept at 420°C by controlling the sample feed rate at a constant air feed rate. The yields of char ranged from 10 to 36 percent based on the dried weight of the original material used.

The activation test was carried out by using steam as an activating gas in two types of reactors with different heating systems. Activated carbon of commercial quality was obtained from both reactors at reaction temperatures ranging from 760°C to 850°C. All carbon products obtained as yields of 30 percent based on char used showed maximum values for their adsorptive capacities, surface area of 1000–1500 m²/g, methylene blue adsorptive value of 270–370 mg/g, and an iodine number of 900–1200 mg/g.

These results showed that the fluidized-bed method for the production of high-quality activated-carbon from tropical woods had the following advantages:

(1) considerable savings in energy consumption, (2) homogenization of quality of products, and (3) reduction of production time.

熱帯産樹木および林産廃棄物の付加価値利用を計る目的で、フィリピン産樹木9種類およびココナッツ廃棄物(Coair-Dust)を対象に、流動化法による粉末活性炭の製造法および生成活性炭の性能について基礎的検討を行った。粉碎乾燥した試料(粒径0.2~2mm)を連続流動炭化炉で炭化し、次いで2種類の回分型流動賦活炉で水蒸気賦活を行い、各工程における温度、反応時間、生成物の収率および生成物の性能を調べ、最適製造条件を求めた。全試料は420~430°Cで炭化が進行し、収率10~36%を得、また賦

*¹ 木材学会誌 Vol. 27, No. 6 (1981)

活温度 760~850°C, 収率約30%(炭化物比)での得られた賦活物が最大性能値を示し, 内部表面積 1000~1500 m²/g, メチレンブルー吸着量 200~370 mg/g, ヨウ素吸着量 900~1200 mg/g であった。

1. 緒言

我国は, 輸入木材の約25%を東南アジア諸国に依存しており, 輸入量は年々増加の一途をたどっている。更に近年は現地で製材し, 輸入する傾向が増加し, そのため樹皮, 鋸屑などの木材廃棄物の量が増加し, これらの対策が木材輸出国の大きな問題となっている。

また一方, これらの国々では成長速度の速い熱帯植物の特性を生かして, 代替エネルギーを含む工業利用に関する研究開発が, 木材廃棄物対策と合わせて進められている。

本研究は, 熱帯産植物の利用および木材廃棄物対策の一助として, フィリピン産樹木およびココナツ廃棄物を原料とした流動化法による活性炭の製造について基礎的に検討を行ったものである。

著者らは, すでに国内産石炭を含む多くの炭素系物質を原料とした流動化法による活性炭の製造に関する研究を行ってきた結果^{1,2)}, 流動化法は他の製造プロセスに比して, 次のような利点を有することを確かめた。すなわち, (1)低エネルギー消費量, (2)製造物の均質化, (3)簡易な操作, (4)製造時間の短縮, (5)簡単な装置構造, などであり, 特に炭化工程は従来の方法とは異なり, 不活性ガスの代わりに空気中で行うため, 試料の燃焼熱により炭化温度を維持・制御できるので, 著しく所要エネルギーが節約される。

このように, 流動化法による活性炭製造法は経済性に富み, かつ高品位の製品が期待できるので, 本研究では上記の目的に合致する方法としてこれを選択し, 熱帯性植物への適応性について基礎的評価を試みた。なお, 他の製造法との比較試験は行わなかった。

2. 実験方法

2.1 原料

活性炭製造原料は, 現在フィリピン政府が利用計画を進めている同国産の樹木の中から9種類, およびココナツ果実の加工産業廃棄物(Coair-

Table 1 Wood Samples.

Common Name	Botanical Name	Family
Aptitong	<i>Dipterocarpus grandiflorus</i> Blando	Dipterocarpaceae
Mayapis	<i>Shorea squamata</i> (Turez) Dyer.	Dipterocarpaceae
Tangle	<i>Shorea polysperma</i> (Blanco) Merr.	Dipterocarpaceae
Palosapis	<i>Anisoptea thurifera</i> (Blanco) Vid.	Dipterocarpaceae
Malabayabas	<i>Tristania pelawan</i> Merr.	Myrtaceae
Kaatoan Bangkal	<i>Anthocephalus chinensis</i> Lamk	Rubiaceae
Bakauan	<i>Rhizophora candelaria</i>	Rhizophoraceae
Ipil-ipil	<i>Leucaenaglauca</i> (L.) Benth.	Leguminosae
Kakauate	<i>Gliricida sepium</i>	Leguminosae

Dust: 果実の繊維状物質の屑)を選択した。なお, 原料樹木名を Table 1 に示した。原料樹木の幹部分を現地より輸送し, 実験に供した。

2.2 分析方法

試薬はすべて市販特級品をそのまま用いた。

2.2.1 工業分析 (Proximate analysis)

JIS 試験法 (JIS M-8812石炭試験法) に準拠し, 原料および炭化物の灰分, 揮発分, 水分, 固定炭素量およびかさ密度を測定した。かさ密度の測定は JIS K-1474 (p. 14) に準拠した。

2.2.2 メチレンブルー吸着量 [MB]

メチレンブルー標準水溶液 (M. B. 300 mg/l) を JIS K-1470 に準拠して調製し, この適当量をあらかじめ試料 0.2 g の入っている活栓付エレンマイヤーフラスコに入れて30分間振盪後, 上澄液中の残存メチレンブルー濃度を分光光度計により, $\lambda_{\text{max}}^{\text{M.B.}}$ nm: 665 で測定し, 試料 1 g に対するメチレンブルー吸着量 (mg/g) を計算により求めた。

2.2.3 ヨウ素吸着量 [I]

活性炭 0.2~0.4 g を秤量し, 5%塩酸 10 ml を加え煮沸し, 冷却後, ヨウ素試験液 (KI 20 g を 100 ml の純水に溶解し, 次いで I₂ 12.7 g を加え, 純水で全量を 1 l とする) 50 ml を加え, 5分間振盪後濾過し, 濾液 20 ml にデンプン溶液を滴下し, チオ硫酸カトリウム標準液 (N/10) で滴定し, ヨウ素吸着量を算出して, mg/g で表示した。

2.2.4 内部表面積 [S]

柴田化学製 SA-200 型表面積測定装置を用い, 液体窒素温度における窒素の吸着等温線を求めて, BET 式より内部表面積を算出し, m²/g で表示した。

(8)

2.2.5 細孔分布

測定にはカルロエルバ社(イタリア)製ソープトマチックを用い、Cranston-Inkleyの方法^{3,4)}に基づいて、細孔分布を測定した。

2.3 試料調製

樹木はチップパーで破碎し、更に粉碎機で粉碎し、また、Coir-Dustは篩分した後、通風式乾燥機により105°Cで水分含有量10%以下に乾燥し、粒径0.2~2mmのものを篩分けて、試料とした。

2.4 炭化装置および炭化方法

炭化装置は、当所で試作した攪拌流動炭化炉を用いた。Fig. 1にそのフローシートを示した。

炉の本体はステンレススチール製で、塔高および塔径はそれぞれ650mm, 150mmである。炉の中心にパドル型攪拌機があり、回転速度10rpmで流動層内を攪拌する。試料は炉の下部にあるスクリーフィーダーで連続的に炉内に送られる。供給速度は炉内温度に応じて自動的に制御できるようになっている。

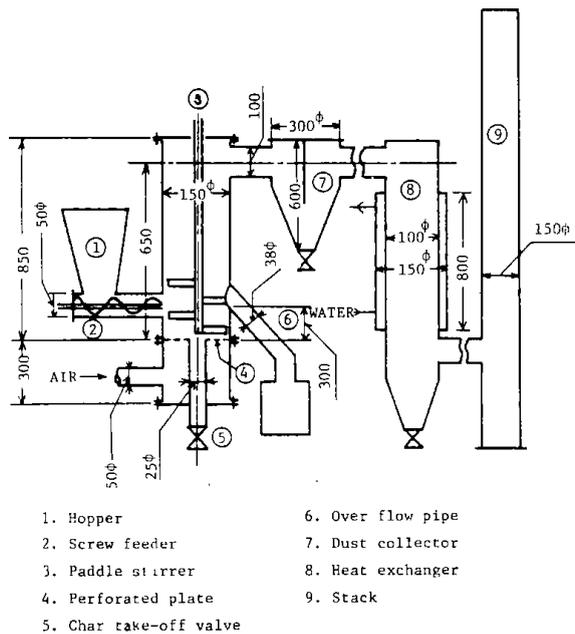


Fig. 1 Fluidized Bed Carbonizer.

試料供給口の直下に、直径2mmの孔を開口比1.5%になるように穿った目皿板が置かれ、これを通して空気が炉内に送り込まれる。流動化速度はあらかじめ試料の U_{mf} 値^{*a}(最小流動化速度)より設定した。炉内6ヵ所の温度がCA熱電対により、連続的に記録される。また、流動層中心部のサーモカップルは温度制御装置に連結され、この部分

の温度が一定になるようにスクリーフィーダーの回転速度を調節するようにしてある。

炉の外表面に電気ヒーターが巻きつけてあり、空気および試料の予熱に用いられる。

炭化方法は、あらかじめ試料を塔内径の1.5~2倍の静止層高になるように炉中に送入し、空気を吹き込み、試料を流動させながら予熱ヒーターで加熱した。

流動層内温度が200°Cを超えると、試料の発熱分解が生じ、温度が上昇し始め、400°Cを超えると予熱ヒーターを止めても試料の酸化熱により炭化が進行するに至る。系がこのような状態に達した時、試料を連続的に送り込み、炭化を行った。

炭化物はオーバーフロー管より連続的に取り出した。流動化空気速度は、経験的に U_{mf} 値の約2倍とした。

2.5 賦活装置および賦活方法

炭化物は、流動炉中で加熱水蒸気を賦活ガスに用いて賦活した。使用した試験装置は、石英製回分式流動炉(以下、外熱型賦活炉という)およびステンレススチール製内熱型流動炉(以下、内熱型賦活炉という)の2種類で、それぞれのフローシートをFig. 2およびFig. 3に示した。

外熱型賦活炉は、内径40mm、高さ600mmの透明石英管で、外熱で温度制御するようになっている。

賦活温度は700~900°C、賦活ガスは水蒸気で、供給量は1.5g(H₂O)/minとし、毎回100mlの炭化物を賦活した。従って、水蒸気は炭化物の流動

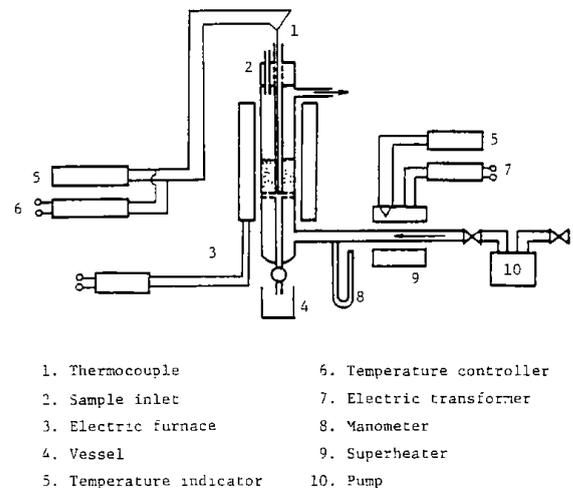


Fig. 2 Outer Heat type Fluidized Bed Reactor for Activation.

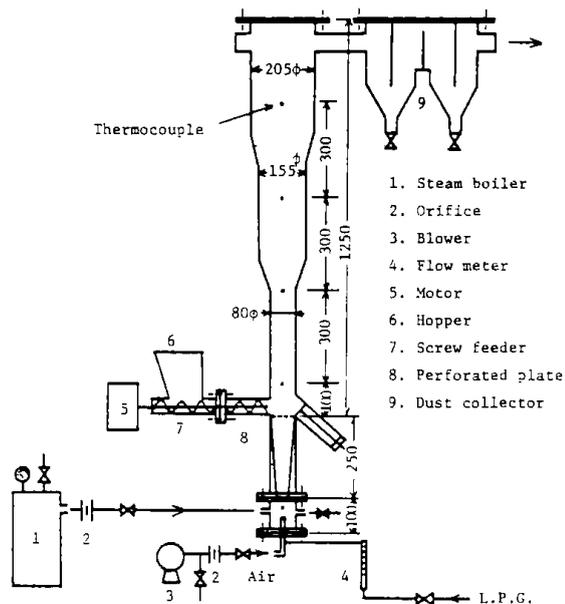


Fig. 3 Inner Heat type Fluidized Bed Reactor for Activation.

化ガスの役も兼ねている。水蒸気は一定量の純水を定量ポンプで加熱器に送り、気化させて炉内に送入了。本装置は、主として基礎実験に用いた。

内熱型賦活炉は、塔内径 80 mm で、スクリーフフィーダーにより炭化物を供給し、回分式で行った。

毎回の試料供給量は 100 g である。

炭化物は炉の底部のプロパンガスバーナーで加熱され同時に水蒸気で賦活される。この場合の流動化ガスはプロパンガスの燃焼排ガス、および加熱水蒸気である。

3. 結果と考察

3.1

Table 2 に試料の工業分析値を示す。熱帯産樹木

Table 2 Proximate Analysis of Raw Materials.

Sample Species	Moisture (wt%)	Ash (wt%)	VCM (wt%)	FC (wt%)
Apitong	9.71	0.94	83.71	5.64
Mayapis	12.48	0.03	80.10	7.39
Tangile	9.97	0.28	85.24	4.51
Palosapis	9.41	0.91	85.89	3.79
Malabayabas	11.16	0.41	77.72	10.71
K. Bangkal	11.68	0.76	77.19	10.37
Bakauan	10.66	1.12	74.30	13.92
Ipil-ipl	21.07	0.28	71.18	7.47
Kakauate	10.72	0.87	75.92	12.49
Goir-Dust	15.93	6.44	53.97	23.66

VCM: Volatile combustible matter

FC : Fixed carbon

(9)

は一般に国内産に比しリングニン成分が多いといわれ、そのためか、全ての試料は揮発分の比率が高く(60~70%)、固定炭素の比率が低い傾向が見られるが、他の木質系に比し、特に著しい特徴は見られない。

3.2 炭化

炭化炉における最適化温度を推定するため、熱天秤による全試料の TG (Thermo Gravimetry) 曲線(理学電機 TG-TGA, BO76D1 型使用)を求めた。その一例を Fig. 4 に示したが、試料は全てこれに類似している。すなわち、350°C 付近に最大値を有する曲線が得られたが、この曲線の面積は主に低分子化合物の揮発重量に相当し、この付近の温度では酸素と激しく反応し、酸素の供給が十分な場合には着火燃焼する。しかし、供給量を減ずると燃焼速度も小となり着火に至らず、部分燃焼により発熱するので、この熱を炭化に利用する

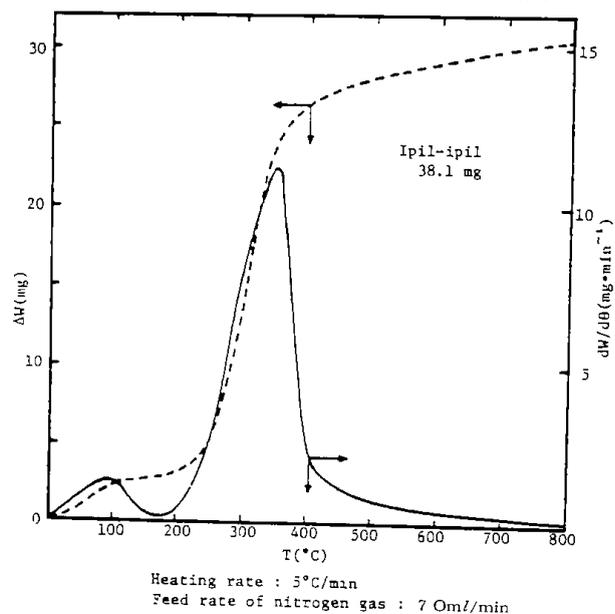


Fig. 4 Typical Curve of Thermal Gravimetry for the Raw Materials.

ことができ、炭化温度は空気の供給量または試料の供給量を制御することにより一定に保つことができる。これに基づいて連続的に炭化を行なう場合、炭化温度は揮発成分がほぼ出終わった点、すなわち図のピークを少しこえた点が制御しやすい。

このように、TG 曲線から流動炭化炉における炭化温度を 430°C と設定した。

本実験では送風量を一定とし、試料送入速度を制御して炭化温度を設定温度に維持することにした。送風速度は 6~9 cm/sec、試料供給量は 7~8 kg/hr で制御し、炉内温度は設定温度に対し、±2

(10)

～3°Cの変動幅で維持することができた。

Table 3 に各試料の炭化条件および炭化物の収率、炭化時間およびかさ密度を示し、Table 4 に各炭化物の性状を示した。なお、ここでの収率Yとは、定常状態において単位時間に供給される試料量と装置のオーバーフローパイプから排出される反応生成物の量比を表わしたものであり、また、滞留時間(θ)は反応開始点からオーバーフロー管にあふれ出るまでの時間を表わした。

実験結果から、収率、滞留時間および炭化物のかさ密度の間に明瞭な相関性が見られなかった。これはおそらく、試料の履歴、採取部分および粒子形状の差異によるものと思われるが、大まかにいって、かさ密度の大きな炭化物は滞留時間がやや長く、かつ収率が大きくなる傾向が見られた。

炭化物の性状を現在活性炭製造原料として広く用いられている石炭系炭化物と比較すると、灰分が著しく少ないのが特徴で、石炭系では通常10～20%の灰分を含むのに対し^{1,2,5,7)}、本実験に供した試料はすべて10%以下である。従って、灰分含量に限

速度を示したが、他の炭化物も類似の傾向を示し、ともに炭化物の重量に関し1次反応式に従って減

Table 4 Proximate Analysis of Chars.

Sample Species	Moisture (wt%)	Ash (wt%)	VCM (wt%)	FC (wt%)
Apitong	7.41	3.69	23.94	64.96
Mayapis	1.18	1.56	15.01	81.25
Tangile	9.42	1.46	24.90	64.22
Palosapis	7.28	3.87	18.75	70.10
Malabayabas				
T _b 420°C	7.30	3.70	14.90	74.10
T _b 430°C	5.00	2.40	10.20	82.40
K. Bangkal	1.07	6.60	19.18	73.15
Bakauan				
T _b 430°C	2.20	5.10	20.30	72.40
Ipil-ipil	2.26	3.78	17.16	76.80
Kakauate				
T _b 430°C	3.30	3.80	14.40	78.50
Coir-Dust				
T _b 420°C	6.60	9.60	31.00	52.80

VCM: Volatile combustible matter
FC : Fixed carbon

Table 3 Yield Rate and Bulk Density of Chars obtained under Various Carbonization Condition.

Sample Species	T _b (°C)	U ₀ (cm/sec)	F ₀ (kg/hr)	F ₁ (kg/hr)	Y (%)	θ (min)	ρ _b (g/ml)
Apitong	430	6	7.70	0.68	27.8	24	0.12
Mayapis	430	6	10.50	1.46	23.3	19	0.16
Tangile	430	5	4.36	0.62	34.2	16	0.07
Palosapis	430	14	17.80	1.86	10.4	12	0.08
Malabayabas	430	8	10.80	1.50	20.9	26	0.12
K. Bangkal	430	8	10.80	1.49	10.0	24	0.11
Bakauan	430	8	10.80	1.50	14.0	26	0.12
Ipil-ipil	430	7	11.30	1.60	25.9	22	0.18
Kakauate	430	8	12.13	1.48	25.0	23	0.17
Coir-Dust	420	6	5.20	1.70	35.6	7	0.07

Nomenclature

- T_b : Temperature of carbonization
- U₀ : Average gas velocity based on empty bed
- F₀ : Feed rate of sample
- F₁ : Discharge rate of char
- Y : Yield of char
- θ : Retention time
- ρ_b : Bulk density

っていうならば、純度の高い活性炭製造原料と思われる。

3.3 賦活

外熱型賦活炉による賦活試験は、800°C、850°Cおよび900°Cの各温度で行った。Fig. 5 に各温度におけるIpil-ipilおよびCoir-Dust炭化物の重量減少

少する傾向が見られた。すなわち、炭化物の初期重量をy₀、賦活時間θにおける重量をyとし、重量減少率y₀-y/y₀の対数値をθに対してプロットすると、図のような直線が得られた。この傾向は石炭系炭化物についても同様な関係が得られているので^{1,2,5,6)}、賦活工程における炭化物の減少速度に対し、次のような実験式を推定した。

$$\frac{dy}{d\theta} = -ky\theta \dots\dots\dots(1)$$

積分して、

$$\frac{y_0 - y}{y_0} = A e^{-k\theta} \dots\dots\dots(2)$$

ここでkは見かけ速度定数、Aは常数である。

水蒸気賦活反応の内容は複雑で、賦活反応速度を求めたり、

反応過程を解析することは極めて困難であり、また本研究の目的ではないが、少なくとも炭化物の減少速度は見かけの賦活物生成速度に類似していると考えてよい。従って、見かけの速度定数kの絶対値の大なる炭化物は賦活速度も大であるといえるので、k値は炭化物の賦活時間を予測する目安

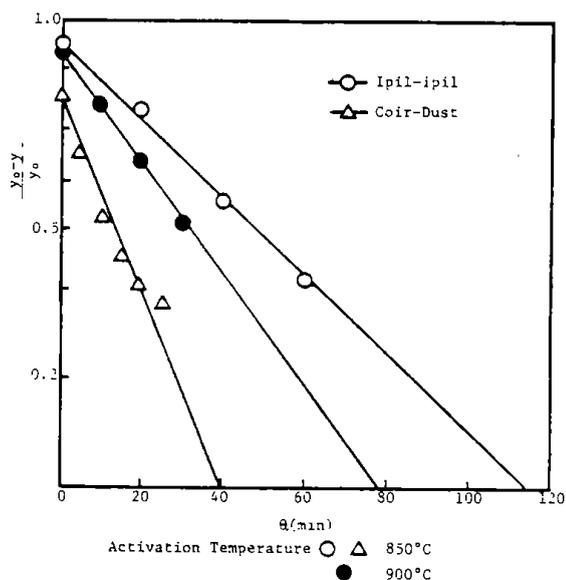


Fig. 5 Weight Decreasing Velocity of Chars during Activation Reaction.

となる。Table 5に各炭化物の k 値をかき密度(ρ_b)と対比して示した。 k 値の ρ_b との間に明瞭な関係は見られないが、 ρ_b の大なる炭化物は低い k 値を示す傾向が見られた。

見かけ賦活速度は賦活温度の上昇とともに増大するが、800°C以下では良質な賦活物が得られず、また900°C以上では収率が低下し、かつ内部表面積が低下するなど好ましくない領域であることが予備実験で認められたので、賦活温度を800°C<、<900°Cと推定し、最適温度を求めため850°Cと900°Cで賦活試験を行い、比較検討した。その結果をTable 6に示す。同表は[MB]値が300 mg/gの賦活物の収率(炭化物基準%)、賦活時間を示したが、いずれも賦活温度により[S]、[MB]等に有意義な差異は見られないので、本研究では850°Cで賦活を行った。

Table 5 Apparent Rate Constant, k .
Activation Temperature: 850°C.

Sample Species	k	ρ_b (g/ml)
Ipil-ipil	$19.57 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	0.18
Mayapis	$19.32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	0.16
Kakauate	$16.55 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	0.17
K. Bangkal	$42.99 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	0.11
Bakauan	$34.85 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	0.12
Coir-Dust	$54.76 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	0.07
Tangile	$67.64 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	0.07
Malabayabas	$29.48 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	0.12
Apitong	$41.07 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	0.12
Coconut shell	$15.97 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	

ρ_b : Bulk density

Table 6 Comparison between Yields of Activated Cabons having[MB]Value of 300mg/g produced at 850°C and 900°C.

Sample	Temp. (°C)	θ (min)	Y (%)
Apitong	850	22.5	34.0
	900	11.5	30.0
Mayapis	850	36.5	48.0
	900	18.5	49.0
Tangile	850	20.0	24.0
	900	16.0	18.0
Palosapis	850	20.0	22.0
	900	10.0	35.0
Malabayabas	850	38.0	45.0
	900	25.0	42.0
K. Bangkal	850	22.5	40.0
	900	14.0	37.0
Bakauan	850	35.0	39.0
	900	24.0	41.5
Ipil-ipil	850	45.0	41.5
	900	25.0	44.0
Kakauate	850	52.0	41.5
	900	38.0	45.0
Coir-Dust	850	16.0	35.0
	900	-0	-

次に、賦活時間、賦活物の収率、吸着性能、内部表面積、および細孔分布との関係について調べた。

Fig. 6はIpil-ipilおよびCoir-Dustの炭化物を種々の時間で賦活し、メチレンブルー吸着量(以下[MB]という)と賦活時間との関係を示した例である。いずれも[MB]は最大値に達するまで、賦活時間とともに増大するが、最大値を過ぎると減少する傾向を示した。他の試料についても同様の結果が得られたが、[MB]の最大値に達する時間は、試料の種類によって異なり、Table 7に示すように、

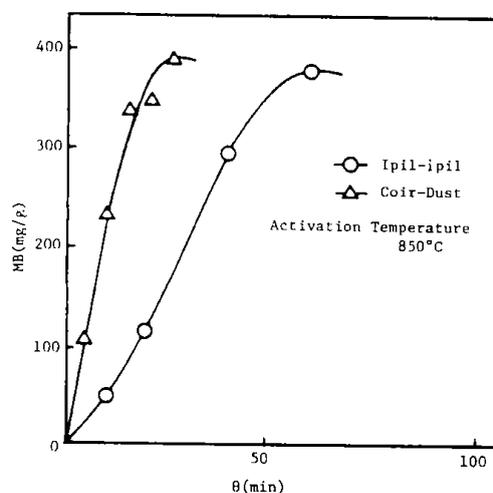


Fig. 6 Effect of Activation Time on Methylene Blue Value of Active Carbon.

(12)

Coir-Dust および他の 4 種類は15~25分, Ipil-ipil および他の 4 種類45~65分で, 比較的短時間で到達するグループと, 長時間を要するグループに大別されたが, いずれの場合でも, [MB] の最大値をもつ賦活物の収率は試料の種類に関係なく, 約30%であった。また, ヨウ素吸着量(以下 [I] という), 内部表面積[S]についても同様の傾向が見られた。Fig. 7 に[S]と賦活時間との関係を示した。

Table 7 Adsorptive Capacities of Activated Carbon produced in the External Heat Reactor, at Yields of 30%

Activation Temperature : 850°C

Sample Species	θ (min)	MB (mg/g)	I (mg/g)	S (m^2/g)
Apitong	20	285	1200	1000
Mayapis	46	320	1150	1410
Tangile	17	265	1160	1200
Palosapis	14	270	900	1000
Malabayabas	57	395	1100	1350
K. Bangkal	27	270	1050	1080
Bakauan	44	330	1000	1178
Ipil-ipil	60	370	1180	1200
Kakauate	65	370	1100	1370
Coir-Dust	25	380	1100	1490
Coconut shell	70	370	1200	1500
Commercial powder activated carbon				
A	—	230	—	1000
B	—	180	—	700

θ : Activation time

MB : Methylene blue value

I : Iodine value

S : Internal surface area

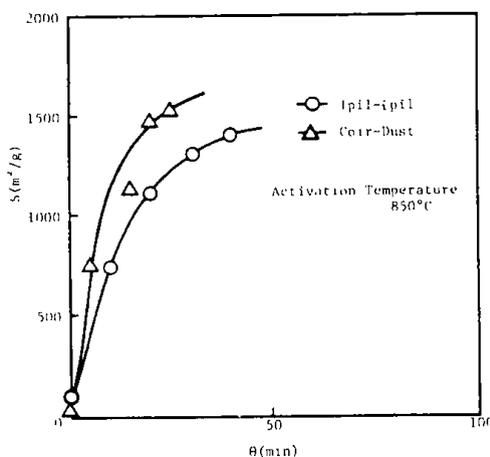


Fig. 7 Effect of Activation Time on Internal Surface Area of Activated Carbon.

活性炭の吸着能は一義的に内部表面積に依存するので, [MB]および[I]と[S]の関係を Fig. 8 に示した。図は各試料の賦活時間を種々変えて得られた賦活物のそれぞれの値をプロットしたものであるが, 図に示すように試料の種類によらず, 一定の直線に収斂する傾向が見られた。すなわち, [I]-[S]は原点を通り, 比例係数がほぼ1(mg/m^2)の直線 [MB]-[S]は横軸の接点が約 500 (m^2/g), 比例係数 0.43 (mg/m^2)の直線にそれぞれ収斂した。活性炭の内部表面積と [MB]の間に直線関係が

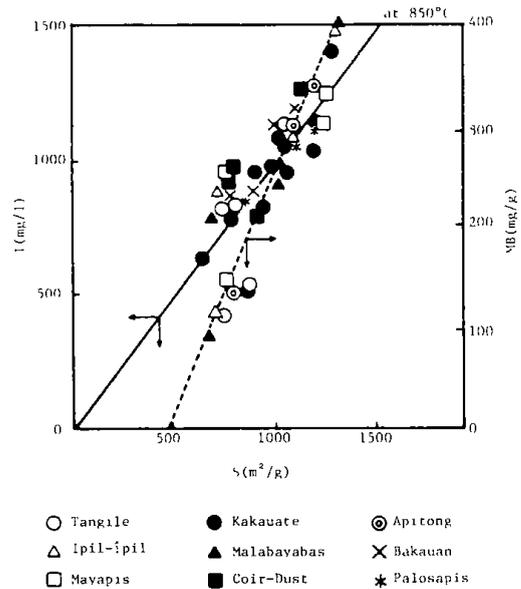


Fig. 8 Relation between [I] and [S], [MB] and [S]

成立することは, Gleysteen ら⁸⁾も指摘しているが, 本実験に供した試料以外の木質系については, データが不足し, 比較することはできないが, この傾向は, たとえば石炭系の場合には見られないことで, 石炭の場合, 炭種や炭層によって異なった直線が得られることが報告されており^{1,2)}, これに比べると, 本実験の結果は木質系の一つの特徴を示すものと思われる。また, [I]-[S]直線がほぼ原点を通るのに対し, [MB]-[S]直線は横軸の接点(500 m^2/g)をよぎること, すなわちメチレンブルーの吸着量がゼロの内部表面積が約 500 m^2/g あることを意味するが, この差異はメチレンブルーとヨウ素の分子の大きさの差異によるものと推定した。メチレンブルーの分子直径は15 Å, ヨウ素分子は約10 Åであり, 従って, 賦活物の細孔群のなかで, ヨウ素分子は通過できるが, メチレンブルー分子は通過できない孔径を有するものは, メチレンブルーを吸着できないことが推察され^{4,9)},

本実験で得られた賦活物中のこのような細孔の全表面積が〔MB〕直線の接点の値 ($500 \text{ m}^2/\text{g}$) に相当すると推定した。

次に、賦活物の細孔分布を測定した結果の一例を Fig. 9 に示す。図は Ipil-ipil の賦活物を市販の

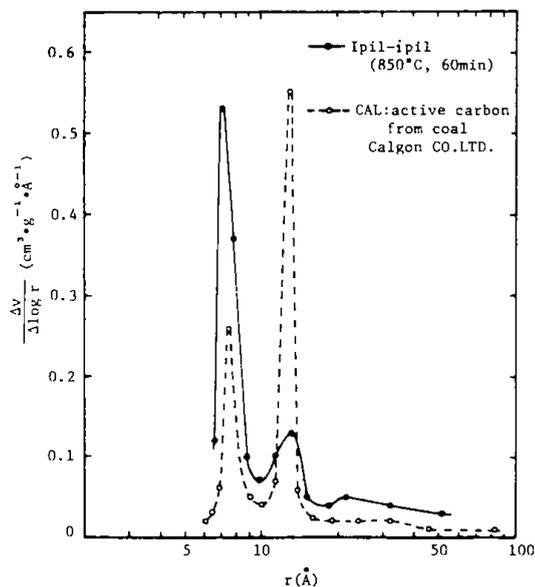


Fig. 9 Differential Volume-Distribution Curve for Micropores of the Carbon according to Sizes. (v , cm^3/g ; r , \AA)

石炭を原料とした活性炭(米国 Calgon 社製, CAL) と対比して示したが、他の試料も Ipil-ppil と類似の分布を示し、いずれも細孔半径が 7 \AA 付近に最大ピークを持つ細孔分布が観測され、CAL に比べ細孔径のより小さな方に分布が偏在することが認められ、上記の推定を裏付けるような結果が得られた。しかし、実験に用いた測定法は窒素分子の気相吸着に基づくものであり、また細孔を円筒形モデルとして取り扱っているので³⁾、この結果を前述の水相中のメチレンブルーまたはヨウ素の吸着の定量的解析に用いることは無理であり、従って、得られた粒度分布曲線は賦活物の一つの性状を示

Table 8 Composition of Actdvating Gas fed into the Inner Heat type Fluidized Bed Activator.

Feed gases:			
Air ; 46 l/min, LPG ; 2 l/min, Moisture ; 98 ml(steam)/min			
Composition of gas fed into the bed after burning of LPG.			
Percentage of formed gases based on the total fed gas except moisture.			
H_2	4.1	CO	3.5
O_2	1.6	CO_2	13.7
N_2	78.1	CH_4	—

すものとして理解にすべきと考えられる。

Table 7 に 850°C で得られた賦活物のうち、最大〔MB〕値が得られたものの諸性能を一括して示した。表には市販の石炭系破砕活性炭(CAL)および木質系粉末活性炭(国産, F 社製)の性能を比較添付したが、賦活物はすべてこれらを上回る高い性能を示すことが認められた。

内熱型流動炉における賦活実験は、Ipil-ipil 炭化物を用い、回分式で行なった。すなわち、あらかじめ Table 9 に示す θ で 900°C に加熱された炉内に、毎回 100 g の試料を供給して賦活し、一定時間

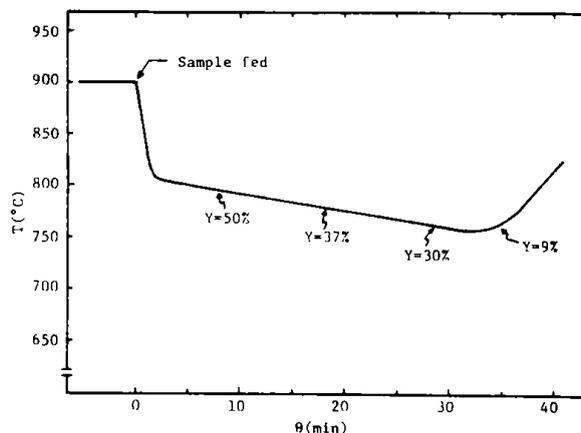


Fig. 10 Change in Bed Temperature during Activation of Char in the Inner Heat type Reactor.

ごとに賦活物を取り出し、収率および諸性能を調べた。プロパンガス燃焼後、炉内に送り込まれた賦活ガス組成は、Table 8 に示すように、水蒸気の他に若干の過剰 O_2 、および生成 CO_2 を含んでいる。賦活過程における流動層内温度は Fig. 10 に示すように、試料送入直後に急速に低下し (800°C)、続いて 760°C 付近までゆるやかに下降し、その後急速に上昇した。賦活反応は吸熱反応なので、層内温度の下降は賦活反応の進行を意味するものと思われるが、収率は図に添付したように、時間の経過と

ともに低下し、温度が上昇する領域では、ほとんど賦活生成物が得られなかった。Table 9 に各賦活時間で得られた賦活物を 2 種類の粒度に大別し、それぞれの収率および〔MB〕値を示した。表より、賦活時間 15 分以降の両グループの〔MB〕値がほぼ一致することが認められるが、これは流動層の激しい運動により、層内の温度分布や

Table 9 Methylene Blue Adsorptive Value of Activated Carbons having Different Particle Size Range, produced in the Inner Heat type Reactor.

θ (min)	Y	MB (mg/g)	D_p (mm)
10	50.3	83.5	A
	49.8	108.5	B
15	37.5	141.0	A
	39.2	130.0	B
20	36.9	183.5	A
	40.0	185.5	B
30	30.0	262.0	A
	11.8	204.0	B
35	9.3	170.0	A
	2.5	178.0	B

D_p : Average particle size
A; 1.19 mm under
B; 1.19–2.83 mm

粒度分布が、より均一化されるためと思われ、活性炭製造における流動化法の一つの利点を示すものと考えられる。

また、賦活温度が低い割に賦活時間が短かく、同一収率を得る時間は外熱型の $\frac{1}{2}$ 以下であった。これは外熱型賦活炉の賦活ガスが100%加熱水蒸気であるのに対し、内熱型賦活炉は Table 8 に示したように、水蒸気の他に、種々のガスが混在し、特に O_2 , CO_2 が賦活反応に関与したためと思われる¹⁰⁾。

4. 結 言

フィリピン産樹木9種類およびココナツ廃棄物(Coair-Dust)を原料として、流動炉による破碎活性炭の製造法について基礎的な検討を行った結果、炭化温度 420~430°C、炭化物収率10~36%(対乾燥原料)、賦活温度 850°C(外熱炉・加熱水蒸気賦活)、760~800°C(内熱炉・加熱水蒸気・LPG)、賦

活物収率約30%(対炭化物)の諸条件で生成した賦活物は、内部表面積 1000~1500 m^2/g 、メチレンブルー吸着量 200~370 mg/g 、ヨウ素吸着量 900~1200 mg/g の価を示し、市販活性炭と比べ遜色のない性能を有することが認められた。また、流動化法は次のような利点があることが認められた。1) エネルギー消費量の軽減; 特に原料の自己酸化熱による炭化の進行は、著しいエネルギーの節約を意味する。2) 製品の均質化, 3) 製造工程のスピード・アップ; 流動層内は激しい攪拌のため伝熱効率が高く、従って炭化や賦活が固定層に比べ迅速に進行することが知られている¹¹⁾。本実験においても所要時間は炭化工程10~26分、賦活工程15~65分(外熱型)、15~30分(内熱型)で、固定層方式よりかなり短縮されることが示された。しかし、流動層は上のような利点がある反面、固体粒子径に制限があり、粒径が小さくなる程 U_{mf} が小となり、内熱方式では温度維持に必要な燃料ガスおよび賦活ガス量の供給が困難になる等の欠点がある。

これに対処する方法として、微細粉末試料の造粒、合理的な装置設計(多段流動炉等)、などが考えられる。著者らは廃糖蜜をバインダーとした造粒物について検討を行なっているが、その詳細は次回に報告する予定である。

謝 辞

本研究は通産省の国際研究協力費により、フィリピン国立科学技術研究所(National Institute of Science and Technology, NIST)の協力の下で行われたものである。

ここに、試料の選定、送付に尽力され、また実験に協力された NIST の Mrs. V. P. Arida 他研究員の皆様に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 石橋一二, 野田良男, 三井茂夫: 燃協誌, 553号, 52, (1973)
- 2) 石橋一二, 野田良男, 三井茂夫: 北海道工業開発試験所報告, 第8号 (1973. 3)
- 3) R. W. Cranston, F. A. Inkly: Adv. in Catalysis, 9, 143 (1957)
- 4) 慶伊富長: “吸着”, 共立全書, p. 119 (1968)
- 5) 北川 浩: 工化誌, 74, 1981 (1971)
- 6) 北川 浩: 日化誌, No. 6, 1140 (1972)
- 7) 加藤 勉他: 日化秋季大会予稿集 (1970)
- 8) L. F. Gleyseen, G. H. Scheffer: Proc. Conf. Carbon, 4th, 47 (1960)
- 9) D. Graham: J. Phys. Chem., 59, 896 (1955)
- 10) P. L. Walker Jr., F. Rusinko Jr. and L. G. Austin: Advan. Catalysis, 11, 133 (1953)
- 11) Max Leva: “Fluidization”, McGRAW-HILL BOOK COMPANY (1959)

フィリピン産樹木および林産廃棄物を 原料とする活性炭の製造 (第2報) 内熱型流動賦活性*¹

細田 英雄, 新川 一彦, 石橋 一二
野田 良男, 池田 昭

Production of Activated Carbon from Trpocal Plants II. Activation by internal-heat type fluidized-bed method*¹

Hideo HOSODA, Kazuhiko NIKAWA, Katsuji ISHIBASHI,
Yoshio NODA, and AKIRA IKEHATA

Basic experiments on the production of activated carbon from ipil-ipil charcoal using an internal-heat type fluidized-bed activator were conducted. LPG (liquid propane gas) was used for the heat source, and the exhausted gas formed at various feed-air ratios was used also for activating the gas with an occasional addition of steam.

Activation was performed at bed temperatures of 720-790°C. The result shows that the maximum methylene blue values of the produced carbons exceed 400 mg/g regardless of the addition of steam.

フィリピン産樹木イピル-イピルの炭化物および球形造粒物¹⁾を原料として LPG を熱源とした内熱型流動賦活装置により活性炭の製造を行った。

賦活ガスは LPG の燃焼排ガスおよびこれらに加熱水蒸気を加えて賦活を行った。

この結果、いずれの試料も賦活温度 720~790°C, で賦活が進行することがわかった。また賦活物の性能は、各試料ともメチレンブルー吸着量の最大値が 400 mg/g の性能を有することが認められた。

1. 緒言

さきに著者らは、主として外熱型流動賦活法によってフィリピン産樹木およびココナッツ廃棄物からの活性炭製造を基礎的に検討した結果を報告した¹⁾。

一般に活性炭の製造は高熱工業であるため、消費熱量が大きいことから工業的には生産コストの低減化を計るためエネルギー消費量の少ない製造プロセスを選ぶことになる。流動化法が他に比して利点の多いことはすでに報告したが本法による場合、大きく分けて外熱法と内熱法の2通りの加

熱方式があり、装置が大きくなると内熱方式がより実用的と考えられる。

著者らは上記熱帯産植物への内熱方式の適用をも検討しており、従来 800°C 以上と考えられていた賦活温度が本方式ではより低い温度でも賦活反応が進行することが認められ、その結果の一部を前報で報告した。これは、賦活ガスの組成が賦活反応に大きく影響したものと考えられるので、本報では、燃料ガス (LPG) の燃焼時での空気比をかえることによって燃焼排ガスの組成を変化させ、これを賦活ガスとして用いた場合の賦活条件、および賦活生成物の吸着能を検討し、内熱賦活法について基礎的評価を試みた。

*¹ 木材学会誌 Vol. 29, No. 2 (1983)

(16)

2. 実験方法

2.1 原料

フィリピン産樹木の Ipil-ipil を用い流動炭化炉によって、前報¹⁾と同様な方法により 430°C で炭化した炭化物(以下 [I_pG] と略記する)とえられた炭化物を球形造粒した造粒物(以下 [I_pP] と略記する)の二種類を賦活用炭材とした。

造粒物の製造方法は²⁾、炭化物を 200 mesh 以下に微粉碎し、フィリピン産砂糖工場廃液をバインダーとして造粒に最適な重量混合比(バインダーと炭化物の重量 0.6 : 1) で球形造粒した。造粒物を昇温速度 3°C/min で 500°C まで昇温し、その温度で 1 時間保持したのち室温まで下げてとり出し、粒径 0.5~0.2 mm に篩分けした。Table 1 に原料および [I_pP] [I_pG] の工業分析値を示した。

Table 1 Proximate analysis of charcoals.

Sample	Moisture (wt %)	Ash (wt %)	VCM (wt %)	FC (wt %)
I _p P	2.26	3.78	17.16	76.80
I _p G	7.11	7.28	29.78	55.83

VCM: Volatil combustible matter.

FC : Fixed carbon.

I_pP : Powdered charcoal of ipil-ipil.

I_pG : Granulated charcoal of ipil-ipil.

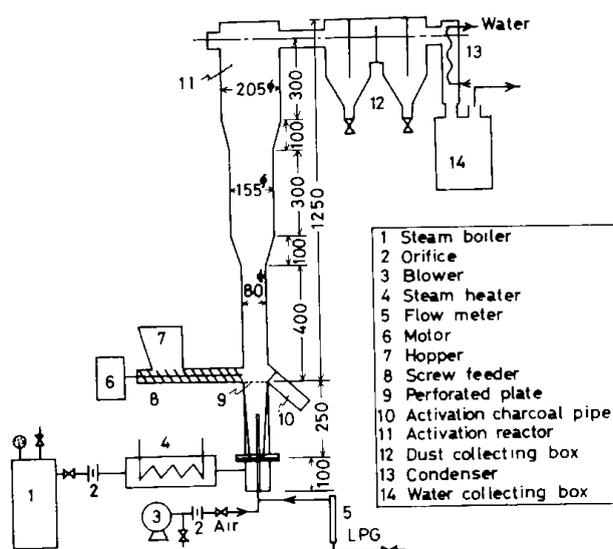


Fig. 1 Flow sheet of activation process.

2.2 性能試験

内部表面積 S(m²/g), メチレンブルー吸着量 MB [mg/g] およびヨウ素吸着量 I [mg/g] はすべて前報¹⁾に従った。また工業分析, かき密度の測定も同様に行った。

2.3 ガス分析

LPG と空気による燃焼排ガスの分析は, ガスクロマトグラフィによった(島津製作所(株)製 GC-5B)。充てん剤; モレキュラーシーヴ 5A, 活性炭, ステレンスカラム 8 m, キャリヤーガス(水素); アルゴン(60 ml/min)。その他のガスはヘリウム(60 ml/min)で測定した。

2.4 賦活装置および賦活方法

実験に用いた内熱型流動賦活装置のフローシートを Fig. 1 に示した。炉の本体はステンレススチール製(SUS42)で, 分散板からの高さ 1250 mm, 分散板の穴径 2.0 mmφ, 開孔比10%である。塔径は粒子の飛び出しを防止するために下部 80 mmφ, 中間部 155 mmφ, 上部 205 mmφ の形状とした。

賦活試験はすべて回分で行った。試料は炉の下部にあるスクリーフィーダーで毎回 [I_pP] 100 g, [I_pG] 200 g を炉内に供給した。炉の加熱は分散板下部に設けたバーナにより LPG*¹⁾ を燃焼させ, その燃焼排ガスを分散板を通して炉内に吹き込む方法によった。

LPG の燃焼条件はあらかじめ賦活温度(750°C 前後)を維持するに必要な LPG, 空気量(l/min)を予備実験によって求めた。この結果を Table 2 に示すように LPG 2.6, 1.0 l/min での空気量は 62, 45 l/min の値がえられた。Table 3 にはこの条件で燃焼した排ガス中のガス組成分析値を示した。

本実験では上にのべた 2 種類の燃焼条件と, これらに 500°C に加熱した水蒸気(水換算 4.0 g/min)を導入した場合を加えた 4 種類の条件を賦活ガスとして賦活試験を [I_pP] [I_pG] について行った(以後この 4 種類の条件を A-O, A-S, B-O, B-S と略記する)。

Table 2 Condition of feed gases.

Gas Designation	LPG (l/min)	Air (l/min)	Steam (g, H ₂ O/min)
A-O	2.6	62	—
A-S	2.6	62	4.0
B-O	1.0	45	—
B-S	1.0	45	4.0

Table 3 Composition of activating gases

Gas Designation	H ₂ (%/mol)	O ₂ (%/mol)	N ₂ (%/mol)	CO ₂ (%/mol)	CO (%/mol)
A-0	7.0	1.1	76.6	11.4	4.2
A-S	6.2	1.1	76.6	10.0	6.1
B-0	0	7.6	81.7	10.7	0
B-S	0	6.5	82.6	10.9	0

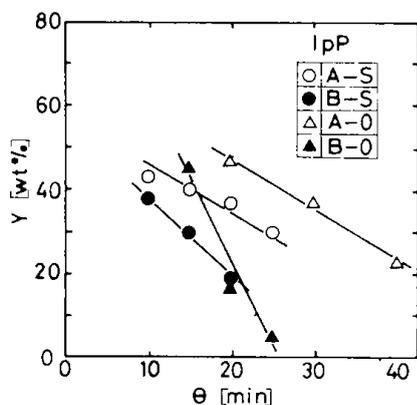
Table 4. Bed temperature during activation of charcoals of various runs.

Gas Designation	Charcoal	Activating temperature (°C)	Charcoal	Activating temperature (°C)
A-0	I _p P	740~770(820)*	I _p G	720~750(820)*
A-S	I _p P	740~780(850)*	I _p G	750~790(850)*
B-0	I _p P	720~760(730)*	I _p G	700~740(730)*
B-S	I _p P	750~790(710)*	I _p G	730~750(710)*

*: Initial bed temperature before sample feeding

Table 5 Superficial gas velocity in the various part of the reactor.

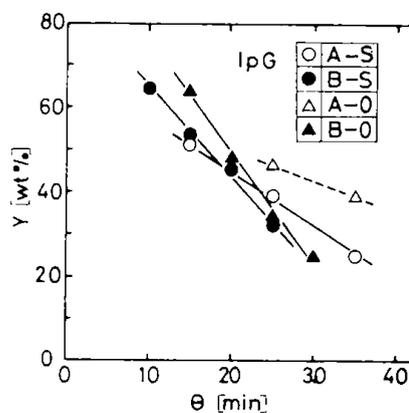
Gas Designation	Superficial gas velocity, cm/s (NTP)		
	Low (80 mmφ)	Middle (155 mmφ)	High (205 mmφ)
A-0	24.8	6.6	3.8
A-S	20.8	5.5	3.2
B-0	19.3	5.2	3.0
B-S	15.3	4.1	2.3

Fig.2 Correlation between yield and reaction time [I_pP]

3. 結果と考察

3.1 賦活

[I_pP], [I_pG] の両試料を Table 2 に示した 4 条件の賦活ガスで賦活を行った。賦活にさきだち炉内温度は賦活条件 A-O・820°C, A-S・850°C, B-O・730°C および B-S・720°C とした。炉内に試料を供給したのち炉内温度は賦活時の吸熱反応によって各条件とも約 500°C まで低下する。その後 A

Fig.3 Correlation between yield and reaction time [I_pG]

-O, A-S は約 4 分, B-O, B-S は約 2 分で炉内温度が 720~790°C まで上昇した。特に B-O, B-S は Table 3 に示すようにに燃焼排ガス中の酸素濃度は 6~8% であり, このため炭材中の揮発分と酸素の反応により炉内温度の上昇が早いものと考えられる。Table 4 にさきの条件でえられた [I_pP] および [I_pG] の賦活温度を示した。本実験ではこの賦活温度範囲で賦活を行い毎回一定時間ごとに賦活物をえた¹⁾。

次に賦活炉の上, 中, 下部における炭材の流動状態を推察するため各部での空塔ガス速度 (NTP) を計算によって求め Table 5 に示した。最上部のガス流速は下部の流速に比べ約 1/6 に減少している。したがって各炭材は賦活時に下部から上部さらに下部へと還流されるものと推定される。本実験での各賦活条件では賦活炉最上部からの炭材の飛び出しはほとんど認められなかった。

Table 2 に示した 4 条件でえられた [I_pP] と [I_pG]

(18)

の賦活時間 θ と収率 $[Y]$ の関係を Fig. 2, 3 に示した。両試料とも各条件で θ の経過とともに直線的に $[Y]$ は減少する。ここで、直線部の $[Y]$ が100 wt%を通らないのは賦活初期における炭材中の揮発分の揮散によるものであり、太平洋炭の炭化物²⁾、ポリビニル炭³⁾等の賦活初期に同じような現象が生じることが指摘されている。

A-O, A-SとB-O, B-Sの各賦活条件でまずA-O, A-Sについて比較すると、水蒸気を導入したA-Sは $[I_pP]$ $[I_pG]$ とも賦活の進行は早く、またTable 1に示すように燃焼排ガス中に酸素を含むB-O, B-Sの場合は水蒸気の影響は認められずA-O, A-Sより更に賦活の進行は早い傾向を示した。このことは、先にのべた燃焼排ガス中の酸素含有量が6~8%であり酸素の炭材に対する反応と考えられる。Walker⁴⁾らは炭素と水蒸気、炭酸ガスおよび酸素との反応速度について調べ、水蒸気との相対速度比を1とした場合、炭酸ガスで3、酸素では 5×10^6 であると報告しており本実験の結果は定性的に同じような傾向を示すものと考えられた。

3・2 賦活物の性能

Figs. 4, 5 に $[I_pP]$ と $[I_pG]$ の各賦活条件における賦活時間 θ とメチレンブルー吸着量 $[MB]$ の関係を示したがいずれも θ の経過とともに $[MB]$ は増加し最大吸着量に達したのち減少する傾向を示した。賦活温度720~790°Cで両試料とも各賦活条件では $[MB]$ は最大値で360~450 mg/gであり、そのときの θ は $[I_pP]$ で20分、 $[I_pG]$ で25~30分であり、外熱型に比べ1/2に短縮されることが分かった。

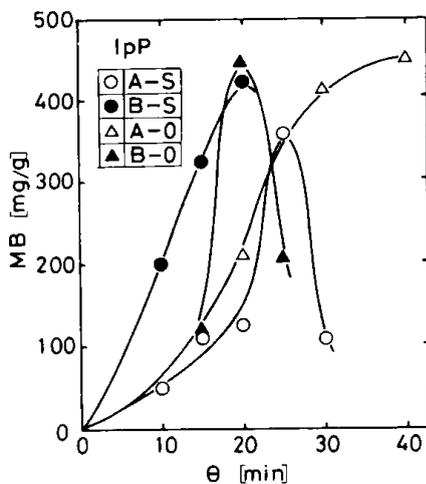


Fig. 4 Effect of activation thme on methylene blue value of activated products $[I_pP]$

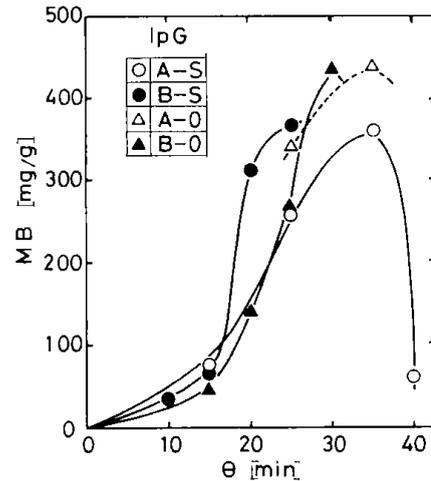


Fig.5 Effect of activatdon time on methylene blue value of ahtivated products $[I_pG]$

$[MB]$ の最大値は外熱型では $[I_pP]$ 380 mg/gであり、本実験の結果はいつれの賦活条件でも高い値がえられた。また、Figs 4, 5の結果は賦活条件A-O, B-O, すなわち水蒸気を導入しない条件での最大値 $[MB]$ が大きく、燃焼排ガスのみによっても $[MB]$ の大きい活性炭が得られることが分かった。

$[I_pP]$ $[I_pG]$ の各賦活物の内部表面積 $[S]$ 、ヨウ素吸着量 $[I]$ および $[MB]$ の関係を求めFig. 6, 7に示した。いずれも直線関係がえられるが、 $[I_pP]$ は $[S]$ と $[I]$ の外熱型⁵⁾に比べ約20~30%に低い値を示した。このことはメチレンブルー分子の径が13~15 Å⁵⁾、ヨウ素分子11 Å⁶⁾、更に内部表面積に用いた窒素の分子径3.8 Å⁷⁾であり、従って各賦活

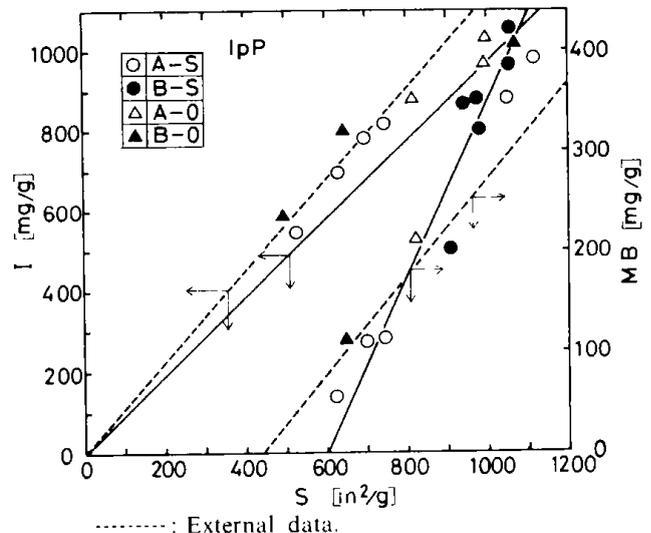


Fig.6 Relationship between (I) and (S) , (MB) $[I_pG]$

物は定性的にはメチレンブルーの分子の吸着に適した細孔を有する活性炭と推察される。

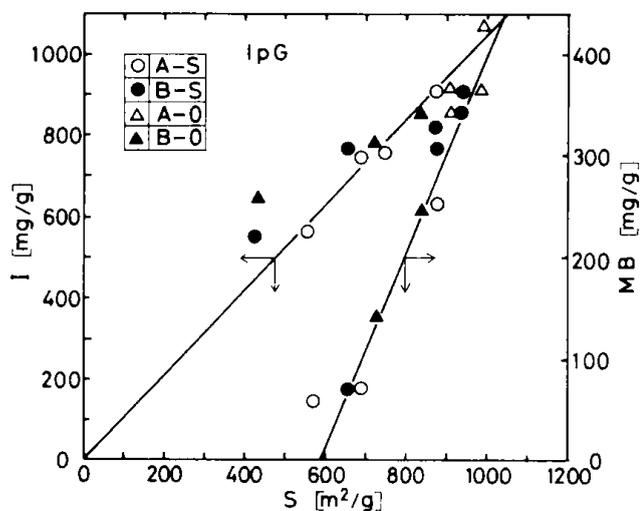


Fig.7 Relationship between (I) and (S), (MB) [I_pG]

4. 緒言

フィリピン産樹木 Ipil-ipil の炭化物および球形造粒物を原料として LPG を燃料とする内燃型流動

文献

- 1) 石橋一二, 新川一彦, 野田良男, 細田英雄, 池畑昭, 木材学会誌, 27, 498-506 (1981)
- 2) 石橋一二, 野田良男, 三井茂夫, 燃料協会誌, 52 (553), 336-344 (1973)
- 3) 石橋一二, 小林力夫, 野田良男, 燃料協会誌, 61 (661), 346-351 (1982)

賦活装置による活性炭の製造法を検討した。

賦活ガスは LPG 燃焼排ガスおよび加熱水蒸気と燃焼排ガスとの混合による 2 方式によって賦活試験を行った。その結果, [I_pP], [I_pG]とも賦活温度 720~790°C で賦活が進行されることが確かめられた。

[MB] の最大値に達する賦活時間は前報の外熱型の賦活実験に比べ約 1/2 に短縮された。

賦活物の [MB] の最大値は [I_pG], [I_pP]とも賦活ガス中の酸素濃度 6~8% のとき 450 mg/g を示した。従って, 賦活ガスは水蒸気を必要としない燃焼排ガスのみにより [MB] 値の優れた活性炭が得られた。

謝辞

本研究は通産省の国際研究協力費により, フィリピン国立科学技術研究所 (National Institute of Science and Technology, NIST) の協力の下で行われたものである。

ここに, 試料の選定, 送付に尽力され, また実験に協力された NIST の Mrs. V. P. Arida 他研究員の皆様に深く感謝の意を表す。

- 4) P. L. Walker, Jr., F. Rusinko Jr. and L. G.
- 5) L. F. Glesteen, G. H. Scheffer: Proc. conf. carbon 4th 47 (1960)
- 6) 慶伊富長: “吸着”, 共立全書, p. 131 (1968)
- 7) A. N. Ainscough, D. Dollimore and G. R. Heal. Carbon, 11, p. 189 (1973)

有機系水溶液の発熱量測定^{*1}

三浦 正勝, 西崎 寛樹

Measurement of Calorific Value Containing Organic Matter with a Large amount of Water

Masakatsu MIURA and Hiroki NISHIZAKI

SYNOPSIS: It has been known that the pyrolysis liquor obtained from pyrolysis of municipal wastes or biomass can be used as new liquid fuel.

The pyrolysis liquor from cellulosic matter generally contains a large amount of water, which has an evil effect on ignition or combustion and makes it difficult to obtain its precise calorific value by traditional measuring methods.

We studied a method which enables us to measure of calorific value precisely, using methyl alcohol aqueous solution with moisture up to 100% as a sample. As a result, the measurement of the precise value could be taken by adding nearly the same amount of benzoic acid as that of the sample.

By this method, the calorific value of the pyrolysis liquor from wood or municipal wastes was measured, and it was found that the value is in inverse proportion ratio to the water content of the liquor.

1. 緒言

都市ごみを、部分酸化や乾留して貯蔵可能な燃料油および固型燃料を回収する熱分解油化の研究開発が行われ、これによって都市ごみの再資源化と同時にごみ処理問題を解決しようとしている¹⁾。ごみの熱分解油化によって製造される新液体燃料には、大別して、プラスチック系油(P油)とセルロース系油(C油)がある。P油の低位発熱量は約8,000 kcal/kg, C油は約1,800 kcal/kgで重油などの混焼によって燃料として使用できるとされている²⁾。

可燃物質を燃料として利用するには発熱量を正確に知ることが重要である。しかし、水分を多量に含む溶液の発熱量を正確に測定することは燃焼不良などがあって困難である。また、水溶液の発熱量の測定に関し、実測した文献はみあたらない。

本報告では、水分が多く自燃は困難であるが重

油などと混焼が可能な有機系水溶液の発熱量測定法について、ボンブ熱量計を使用して実験的検討を行った。

難燃物質の発熱量測定には助燃剤の添加が必要とされ、その量は誤差を極力少なくするため少ない方が望ましく、流動パラフィンで0.1 g以内、安息香酸では0.2 g以内、ゼラチンカプセルでは0.1 g前後が適当とされている³⁾。

本実験では、ゼラチンカプセルを助燃剤とした時、さらに他の助燃剤を添加した時の標準試料の発熱量を実測し、文献値から求めた理論値と比較して助燃剤の効果を検討した。また、植物の炭化によって得た水分50%以上のセルロース系油の発熱量を測定し、水分の影響と助燃剤を添加して測定することの必要性を検討した。

^{*1} 燃料協会誌 第61巻第667号(1982)

2. 試料および発熱量測定器

2.1 試料

2.1.1 標準液

特級メタノールをイオン交換水にて希釈、濃度の異なったメタノール水溶液を10数種作成し、これを標準試料液とした。

2.1.2 植物系の熱分解液

有機系水溶液としては、植物系物質の乾留によって生成した熱分解液を供した。実験では比較的发熱量の高い Wood-Tar を除き水分含有率の高い木酢液を使用した。その種類は各地に植林されているシラカバ、フィリピン産のバガスおよび椰子の実の油脂層から油分を除いた絞り粕のコブラミールであり、これらを回分装置⁴⁾で熱分解して得られた木酢液である。

2.1.3 都市ごみの熱分解液

工業技術院が日立製作所に委託して、開発を行っているパイロットプラント(夢の島)である都市ごみの熱分解油化装置から得られたセルロース系油(C油)を使用した。C油はごみ組成および操業条件の異なる3種を用いた。

2.2 発熱量測定器

測定器には、島津-燃研式自動ポンプ熱量計 CA-3 を使用した。本熱量計は試料が完全燃焼した時に発生する燃焼熱専用の測定器であり、測定熱量範囲は、1,000~7,500 cal, 測定精度は熱量標準用安息香酸 1 g の熱量に対し $\pm 0.5\%$ 以内である。

3. 実験方法

3.1 試料の水分測定

水分測定に三菱デジタル自動水分測定器 KF-01 型、試薬には Karl Fischer 試薬 SS ミツビシ(力価: 8~10 mgH₂O/ml と脱水溶剤 ML ミツビシ(0.2 mgH₂O/ml 以下)を使用した。

試料採取量は 0.03~0.05 g である。水分定量の操作方法については JIS: K0068-1966 および JIS: K4101-1963 に従った。

3.2 発熱量測定

水溶液試料を液体の発熱量測定用ゼラチンカプセル(4,260 kcal/kg)に 0.7~0.9 g 正確に秤量、ポンプ内の酸素圧力を 30 kg/cm²にして発熱量を測定した。この方法によって得た結果を従来法による発熱量の値とした。更に、流動パラフィン(10,980 kcal/kg) 0.1~0.3 g を水溶液試料と一緒にカプセル内に入れて測定した場合および固型安息香酸(6,321

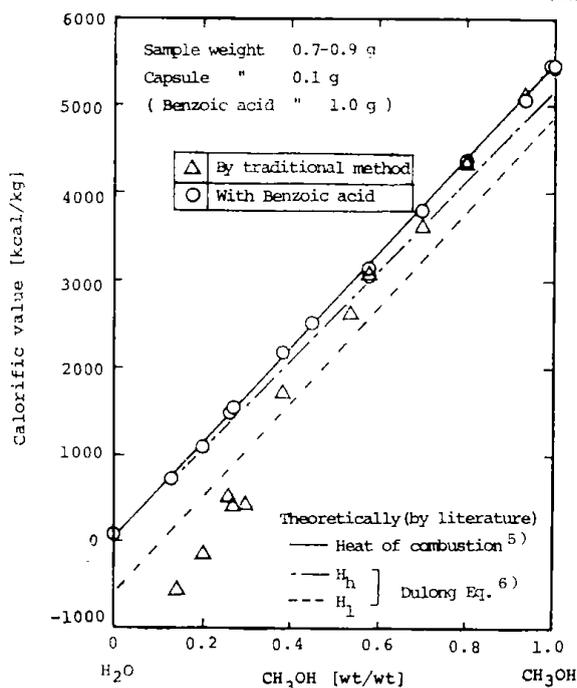


Fig. 1 Relationship between calorific value and CH₃OH ratio

kcal/kg) 約 1 g を試料が入ったゼラチンカプセルの横に併置して測定した場合の水溶液試料の発熱量を求め、従来法の測定値との比較検討を行った。

4. 結果と考察

4.1 標準液の発熱量

水溶液の測定値のバラツキは純アルコールを用

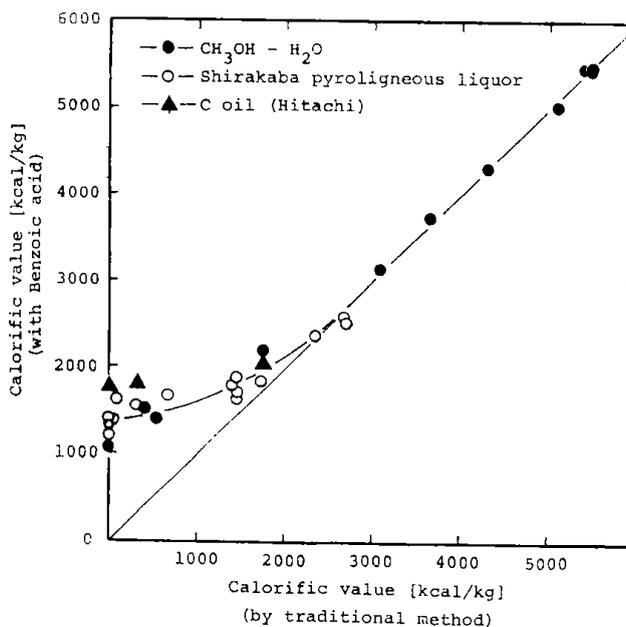


Fig. 2 Relationship between calorific value measured with Benzoic acid and calorific value by traditional method for more moisture content liquids

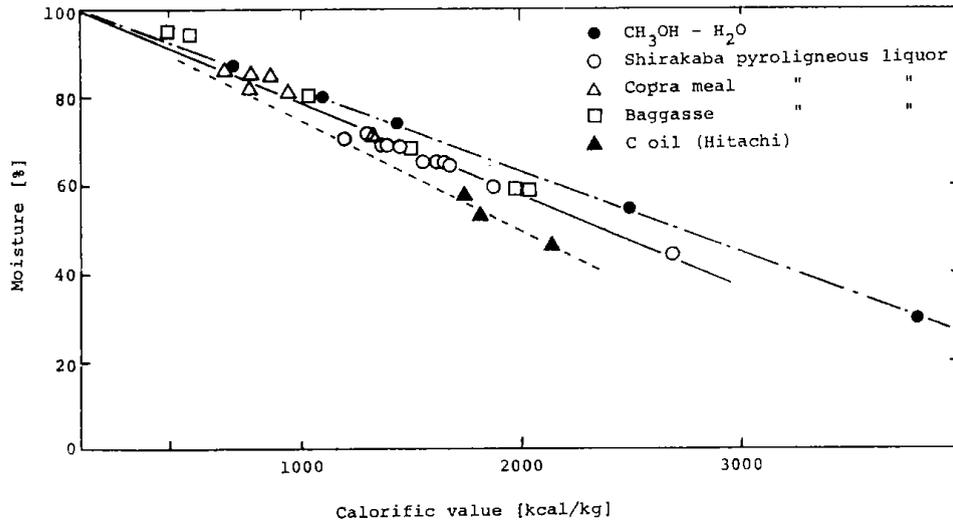


Fig. 3 Relationship between moisture and calorific value of organic solutions

いた3回の測定結果が文献値と較べ、いずれも±1%以内であった。

メタノール標準液の測定結果を Fig. 1 に示す。従来法の結果を△印、安息香酸を添加して燃焼熱を測定した結果を○印で示した。Fig. 1 中の実線は燃焼熱の文献値⁵⁾、一点鎖線と点線は Dulong の式⁶⁾によって元素比から算出した高位発熱量と低位発熱量の理論値である。

図から、従来法のカプセルを用いた測定においては、水分濃度が70%以上になると燃焼熱から求めた理論値(実線)より 1,000~1,500 kcal/kg 低い発熱量を示し、水分濃度が40%以下では理論値より若干低く、20%以下では実線と良く一致することが分かった。

発熱量測定後、ポンプ内の試料の様子は水分含量が多い試料では燃焼皿中での点火を認めることができるがカプセルと試料液の一部が燃焼せずに残存していた。図中の実測発熱量値が負の値を示すのは、カプセルの未燃分の有する熱量が原因となっている。

ポンプ熱量計の測定においては、試料の放出熱量が 5,000~7,000 cal になるよう試料重量を調整するのが適当であるが、しかし水分量が多い場合には試料の一部が残存するため採取量を増加しても正しい測定を行うことはできないと考えられる。

流動パラフィンを添加した場合は、水溶液試料の完全・不完全燃焼の差がその時々によって異なり、このため測定値に大きなバラツキが生じた。この原因は流動パラフィンが水溶液の上層に浮遊

し混和しないため燃焼状態が安定しないことが考えられる。

次に、同標準液に助燃剤の安息香酸を試料量とほぼ同重量の 1g を加えて点火した場合には、水分濃度が高くとも完全に燃焼し、燃焼皿中に試料の残存が認められなかった。測定結果は Fig. 1 に示したごとく、水分が90%の試料でも理論値と±100 kcal/kg の範囲で一致している。これらのことから、助燃剤に安息香酸を用いた本方法で水分含有率の高い試料の発熱量をほぼ正確に測定できることが明らかとなった。これは、水溶液が固型安息香酸に良く浸透することから、安息香酸とともに水溶液の完全燃焼を容易にしているためと考えられる。

一方、Dulong の式に従い、元素比から計算した純メタノールの高位発熱量を文献値や実測値と比較すると、いずれも約 300 kcal/kg 低い値を示したため理論値としては採用できず参考値とした。

4.2 従来法との発熱量値の比較

木材の熱分解液およびパイロットプラントより得られた都市ごみの熱分解液について、従来法による発熱量と助燃剤を同時に燃焼して測定した発熱量との関係を Fig. 2 に示す。図中に先に述べたメタノール標準液についてもその関係を示した。図から、3,000 kcal/kg 以上の溶液については両者に有意差が認められないが、従来法による測定結果が 2,500 kcal/kg 以下の試料では、いずれの試料についても安息香酸を伴った場合に比べ明らかに低い値を示し、燃焼熱が測定できなかった木酢液やC油についても 1,000~1,700 kcal/kg の発熱量

を有することが分かった。

4.3 有機系水溶液の水分と発熱量との関係

Fig. 3 に植物系物質の熱分解液と C 油およびメタノール水溶液の水分と発熱量との関係を示す。従来法による測定結果から、木酢液については水分70%以上、都市ごみから得られた C 油については水分約60%以上でまったく燃焼しないことを示している。一方、安息香酸を添加して燃焼させた場合には、コプラミール、バガスの熱分解液試料についても測定を行ったが、水分と発熱量との関係は、いずれの試料についても原点(測定液の水分が100%, または有機物の濃度がゼロの場合発熱量値はゼロ kcal/kg)を通る直線上にあった。植物系物質を熱分解して得た液は、本実験に用いた植物の種類には関係せず、いずれも実線の直線関係で近似でき、水分60%で約 2,000 kcal/kg の発熱量を有する。また、破線で示した都市ごみの C 油については実線より低い位置にあり、水分濃度が植物油と同一であっても発熱量がそれより低いことが分かった。

5. ま と め

ボンブ熱量計によって、水分を多く含有する有機系水溶液の発熱量測定方法について実験的検討を行い、次の知見を得た。

1) 水分が50%以上の水溶液の発熱量測定は、従来のゼラチンカプセルを用いた測定法では水分の影響があらわれて不完全燃焼を起し実際より低い値を示す。このため他の助燃剤の添加が必要である。

2) 助燃剤に流動パラフィンを用いた場合には、測定値のバラツキが大きく信頼がおけない。

3) 助燃剤に水溶液試料とほぼ同量の安息香酸を用いることにより水分濃度に関係なく正確に熱量を測定できる。

4) 従来法により得られた測定結果が約 2,500 kcal/kg 以下であれば、その値は実際に有している熱量より低い値を示している可能性が強く再検討する必要がある。

5) 植物系物質の熱分解によって得られたセルロース系油の発熱量は、水分が約60%で2,000kcal/kgであり、水分と発熱量の関係は原点を通る直線で近似できた。

文 献

- 1) 資料「スターダスト80」通商産業省工業技術院 (1980)
- 2) 資料「ごみの油化」通商産業省工業技術院 (1980)
- 3) 佐々木正治, 計算管理技術双書(II)〔熱量〕改訂6版 p. 90~92 (1976)

- 4) 三浦正勝, 西崎寛樹, 加我晴生, 化学工学協会研究発表講演要旨集 (宇都宮大会) p. 61 (1981)
- 5) 化学工学協会編, 化学工学便覧(丸善)p. 92(1978)
- 6) 吉田高年編, 燃焼工学 (共立出版) p. 26 (1973)

木材熱分解の基礎的研究 熱分解液中の水分の粗分離方法*¹

三浦 正勝 , 西崎 寛樹 , 加我 晴生

A Fundamental Study of Wood Pyrolysis A method for moisture isolation from pyroligneous liquor*¹

Masakatsu MIURA , Hiroki NISHIZAKI
and Harumi KAGA

The fossil fuel crisis has led to a problem nowadays. Stocking charcoal is considered one of the countermeasures for local energy storage. Charcoal can be preserved for a long period.

Dry-distillate from cellulosic matter (C oil), a by-product from the char production, contains organic matter and a large amount of water. A method has been developed in which water that is released during the carbonization of wood is isolated from the C oil. Condensation of dry distilled gas with a thermal gradient was prepared; six outlets for wood tar and pyroligneous liquor were installed on the condenser. The physical characteristics and the moisture content of the dry distillate obtained through each outlet were determined; effects on the isolation of water also were examined. It was found that liquid produced from wood-pyrolysis at various temperatures within the range of 5-200°C had different yields, viscosities, and densities; most water could be isolated easily from the C oil simultaneously during the carbonization of the wood.

木炭は長期間の保存が可能である。今日では化石燃料の危機が問題となっており、従って、廃木材などを木炭として保存することは地域的なエネルギーの備蓄対策の一つとも考えられる。

木炭の製造において副産される乾留液中には有機化学成分と多くの水が含まれている。

我々は木材の炭化と同時に生成する乾留液中の水分の分離方法を考え、水分分離について実験的検討を行った。

我々は、乾留ガスの回収工程にあらかじめ温度勾配をつけ、その部分に凝縮液の抜出口を6ヵ所設け、この箇所を得た乾留液の物性値と水分濃度を測定し、水の分離効果を調べた。

その結果、5~200°Cの各温度で制御した抜出口から得られた乾留液は密度、粘度、有機物濃度がそれぞれ異なり、この方法により、木材の炭化と同時に乾留液中の水分を容易に粗分離できることを明らかにした。

1. 緒言

木材を含めて植物資源は、自然界において再生産が容易である。それらの炭化物は長期間の保存が可能であり、特に木炭の保存は地域的な燃料の備蓄対策の一つとも考えられる。

植物炭化工程において生成する乾留液（熱分解

液）には、原料中に含まれる水分や脱水・酸化反応によって、水分が50~80%含まれている。このため、熱分解液には化学原料として有益な有機化学成分を多く含んでいるが、多量の水分が有効利用に対して大きな障害となっている。熱分解液から水分を分離する方法として蒸留・蒸発法があるが、この方法によって水分を分離するには多く

*¹ 木材学会誌 Vol. 28. No. 11 (1982)

の熱エネルギーが必要である。また、木材の熱分解液は蒸留を行うことによって含有している溶解タールやフェノール、アルデヒド類などが重縮合や二次分解を起こして樹脂状物質やピッチとなり固化する¹⁾といった欠点がある。そこで我々は、固化を防ぎ効率的に水分を分離するために、木材の炭化工程で発生するガス状生成物を温度勾配のついた凝縮器に流通させて、沸点別成分のタール、有機酸、水などの粗分離について実験的検討を行った。

2. 実験

2.1 供試原料

木材試料は、北海道の各地に成育しているシラカバ [*Betula platyphylla* Sukatchev var. *japonica* (Miq.) Hara] を破碎し、5 mm のスクリーンを通過したチップ片を用いた。水分は9.5%、灰分は0.45%である。

2.2 実験装置および方法

Fig. 1 に実験装置の概略を示す。装置は 300 ml のケルダールフラスコを反応容器とし、凝縮液の取出口用枝管、反応容器加熱炉、枝管の加熱ヒーター、冷却コンデンサー等を備えている。

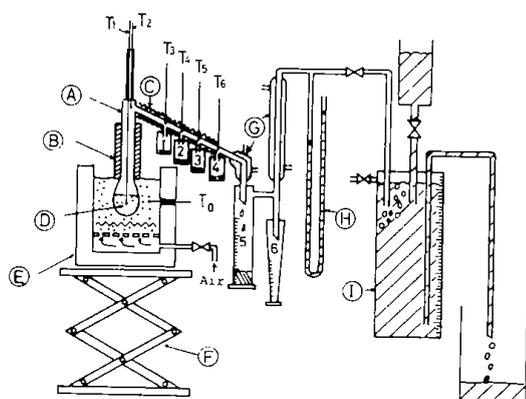


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

実験操作は、まず流動加熱炉と生成液取出口を備えた配管部が設定温度になるよう電熱ヒーターで加熱した。温度が一定になってから、木材チップ試料 100 g を充填した反応容器を熱分解装置に取り付け、伸縮架台を上昇させ、反応容器内の木材試料を流動化した熱砂にひたして等温急速加熱した。温度測定は試料、反応容器出口、凝縮液の受器上部で行い、熱分解の終了の判断は試料の温度が一定となり、留出液量および生成ガス量の増加が認められなくなった時点とした。熱分解が終

了したのち伸縮架台を下降させ、空冷後、各受器において得られた凝縮液量との炭化物の収率を求め、各々の生成物の分析を行った。

凝縮管部の温度は加熱ヒーターを制御し受器 1 は 160°C、2 は 120°C、3 は 80°C、4 は 35°C に設定した。5、6 は水道水と冷水による温度保持で約 20°C と 5°C とした。

2.3 熱分解液の分析

2.3.1 密度、粘度、pH

密度測定は温度 30°C の恒温水槽中でピクノメータを用い、粘度は温度 40°C または 60°C で同じくオストワルド粘度計にて測定した。

pH は、東洋 pH 試験紙の T. B (1.2~2.8)、P. B (2.8~5.8) または P. R (0~1.6) を使用し標準変色表と照合して測定した。

2.3.2 水分の測定

水分の定量は、日本薬局で一般試験方法に採用され、JIS では高沸点溶剤、芳香族およびタール製品などの水分測定法に採用されている Karl Fischer 試薬を用いて分析を行った。測定装置は三菱デジタル自動水分測定器 KF-01 型、脱水溶剤にはメタノールおよびケトンや酢酸中でも測定できるピリジン・エチレングリコールを使用した。

2.3.3 酢酸の分析

酢酸濃度は自動記録滴定装置 (平沼 RAT-11) を用いて、0.1 規定の NaOH にて中和滴定を行い求めた。

熱分解液約 0.5 g を精秤し、蒸留水 15 ml を加えて滴定し、pH 記録から中和に要したアルカリ量を求め、水のブランク値を減じて酢酸換算濃度として算出した。

3. 結果と考察

3.1 温度の経時変化

Fig. 2 に流動化した 325、355、385、445、535°C の熱砂で反応容器を加熱した場合の、熱分解における反応容器の出口、凝縮液の取出口の温度変化を示す。

木材試料の温度は加熱により、瞬間的に室温から 100°C になり、100°C で一時 (15~50 分) 停滞した後、急速に加熱炉の温度近傍まで上昇する。535°C

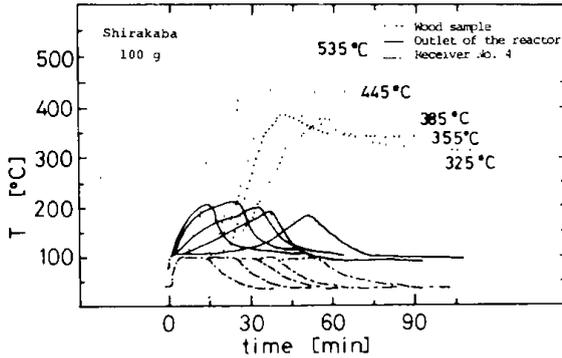


Fig. 2 Temperature changes in wood sample during pyrolysis, outlet of the reactor, and receiver No. 4.

の温度の場合を除き、いずれも熱分解によって木材試料の温度の方が加熱炉の温度より一時的に高い温度を示し、発熱反応が起こっていることが明らかである。535°Cの高温の場合には、他と較べ反応器の外部への損失熱量が多くなり、見掛上発熱反応がみられなかったものと考えられる。熱分解によって発生する揮発分の最高温度は、図より、加熱温度に関係なく190~220°Cであり、この温度が生成物の最高沸点と考えられる。凝縮液の取出口No. 4においては、温度が約100°Cを示すことから、ここを通過している生成物は大部分が水蒸気であると推察される。

3.2 熱分解生成物の収率

Fig. 3に木材の加熱温度と得られた炭化物、熱分解液およびガスの収率との関係を示す。ガスの収率 Y_G は次式により求めた。

$$Y_G = 1 - (Y_L + Y_R)$$

Y_L : 液収率 [-]

Y_R : 炭化物の収率 [-]

熱分解温度が350~535°Cで各熱分解生成物の収率は、炭化物が25~35 wt%、液が50~55 wt%、

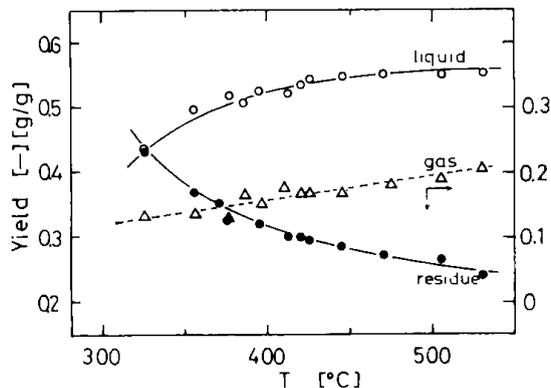


Fig. 3 Relationship between pyrolysis temperature and yield of gas, liquid, and solids.

ガスが15~20 wt%であった。

3.3 熱分解生成液

各受器で得られた熱分解液の目視による観察では、受器1, 2の液が黒褐色不透明の高粘性のタール状物質、他はいずれも淡黄色の透明液であった。受器の3の液には少量のタール状沈殿物が含まれ、受器4, 5の液は一部白濁しており、受器6の液は量が少なく、その液中に直径3~5 mmの茶褐色の油滴状物質が混入していた。

3.3.1 分取受器における液の分配率

Fig. 4に受器の1~6で得られた液の全液量に対

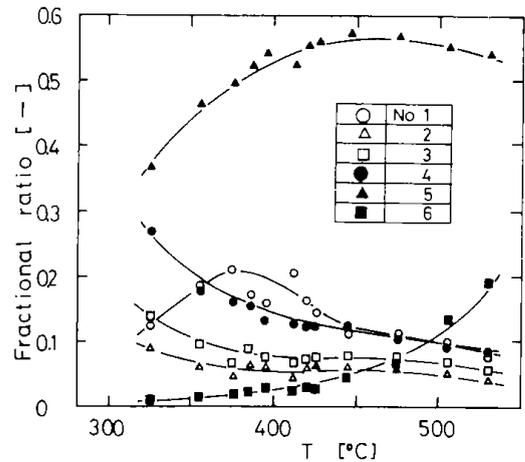


Fig. 4 Relationship between fractional ratio of each distillate and the pyrolysis temperature.

する分配率を示す。受器1では黒褐色のタール物質が、約400°Cで21 wt%、受器2, 3では5~10 wt%の液を得た。受器4では8~28%で熱分解温度が高温になるほど減少した。受器5では35~56%と量が最も多い。受器6では1~19%の液が得られ、温度が高温になるほど増加した。

3.3.2 密度、粘度およびpH

密度および動粘度と熱分解温度との関係をFig. 5, 6に示す。得られた液の密度は受器によって1.02~1.23 g/cm³とそれぞれ異なり、設定温度が高温である取出口の凝縮液ほど大きな密度を示した。受器1の液は350°C以上で1.23 g/cm³、受器2の液の密度は分解温度が400°C以上では1.17 g/cm³の一定値を示した。受器5の液は分解温度に関係なく1.02~1.06 g/cm³と水に最も近い値を示した。

動粘度は高温で設定した凝縮液取出口の液が高い値を示し、受器1の液は60°Cで3~14 cStであった。

pHの測定では、受器1の液が高濃度黒色で判定

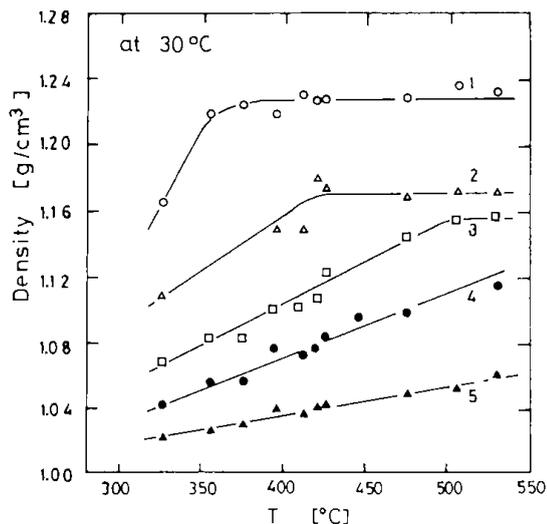


Fig. 5 Relationship between the density of each liquid and the pyrolysis temperature.

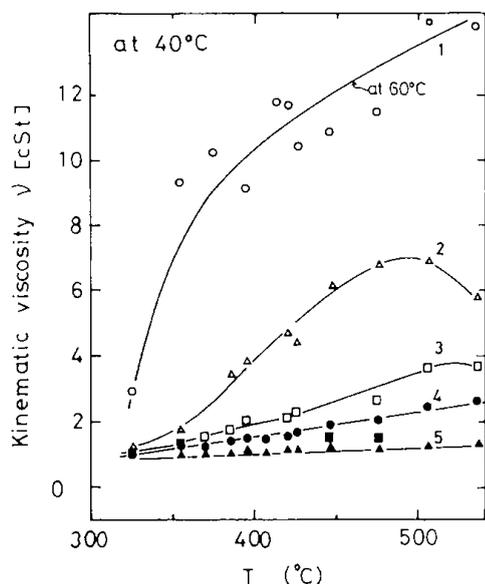


Fig. 6 Relationship between the viscosity of each liquid and the pyrolysis temperature.

不能であったため、これを除き、他の液について、熱分解温度との関係を Fig. 7 に示した。pH 値はいずれの液も酸性を示し、受器 2, 3, 4 の液の pH 値は熱分解温度が高温ほど高くなり、約 420°C 以上の熱分解温度ではそれぞれ 2.6, 2.2, 2.0 の一定値を示した。受器 5 の液は pH 値が最も低く 1.6~1.8 の強い酸性を示した。これらの pH 値が酢酸の pH 値より低いことから酢酸より解離度の大きな酸を含有していることが推測できる。

3.3.3 水分濃度

Fig. 8 に Karl-Fischer 法による各液の水分の測定結果を示す。水分濃度が最も低い熱分解液が得

られた取出口は、反応器に近く温度 160°C で制御を行った個所である。即ち、受器 1 で得た熱分解液が有機物を多く含有し、その水分濃度は熱分解温度が 325°C の液で約 27%、410~530°C の範囲では 6.5~8.0% の一定値を示した。一方、水分濃度が最も高い液は受器 5 の熱分解液であり、熱分解温度による影響が少なく 65~72% の高濃度の水分を含んでいた。このことにより、木材の熱分解と同時に生成する熱分解液中の水分を本実験方法によって粗分離できることが明らかとなった。

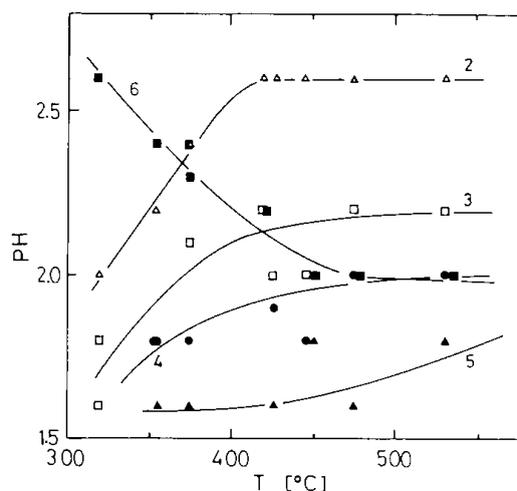


Fig. 7 Relationship between the pH of the distillate, using pH test paper, and the pyrolysis temperature.

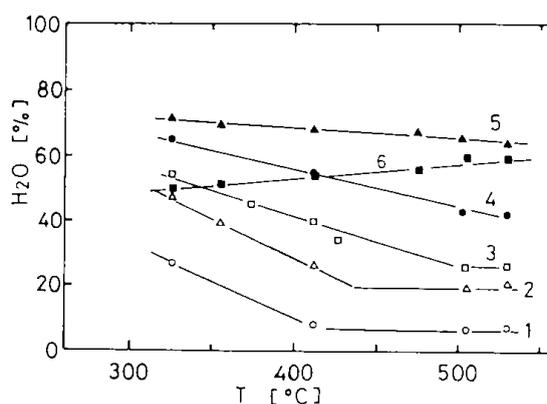


Fig. 8 Relationship between the moisture ratio of each distillate and the pyrolysis temperature.

3.3.4 酢酸濃度

Fig. 9 に各液の中和滴定による酢酸換算濃度を示す。酢酸濃度は受器 4 の液が熱分解温度によらず最も高濃度で 15~20 wt% であった。

各液の酢酸濃度と液量から、全酢酸量とこれに対する各液の酢酸含有量の比を求め、この比と熱

(28)

分解温度との関係を Fig. 10 に示す。酢酸含有量の比 A_{ci} は次式より求めた。

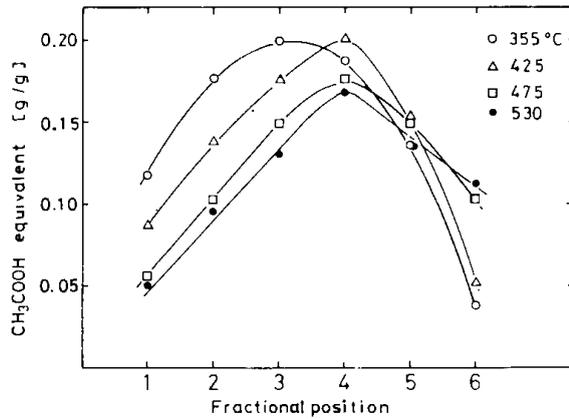


Fig. 9 Fractional position of the distillate and its CH_3COOH equivalent at each reaction temperature.

$$A_{ci} = \frac{W_i \times ac_i}{\sum_{i=1}^6 W_i}$$

A_{ci} : 酢酸含有量の比 [-]

W_i : 受器 i の液収量 [g]

ac_i : 受器 i の液の酢酸濃度 [g/g]

Fig. 10 より、受器 5 の液には全酢酸量の 60% が含まれている。受器 5 の液は大部分が水であるが酢酸分を多く含んでおり、酢酸の回収には二次分解を起こす樹脂や Wood tar の含有が他と較べ少ないことから非常に有益な熱分解液である。

Fig. 11 に全熱分解液基準における酢酸分の比率および乾燥木材基準の酢酸の収率と熱分解温度との関係を示す。これらは次式より求めた。

$$Ac(\text{liquid}) = \frac{\sum_{i=1}^6 (W_i \times ac_i)}{\sum_{i=1}^6 W_i}$$

$$Ac(\text{dry wood}) = \frac{\sum_{i=1}^6 W_i \times ac_i}{\text{Weight of dry wood}}$$

$Ac(\text{liquid})$: 全熱分解液中の酢酸分の比率 [-]

$Ac(\text{dry wood})$: 乾燥木材基準の酢酸の収率 [-]

図より全熱分解液中の酢酸分の比率は 0.13 ~ 0.15, 酢酸の収率は乾燥木材基準で 0.07 を示す。これらはいずれも熱分解温度による影響が少なかった。また原料木材は異なるが、芝本、栗山²⁾らが示したコナラの乾留実験から得た結果と良く一致している。

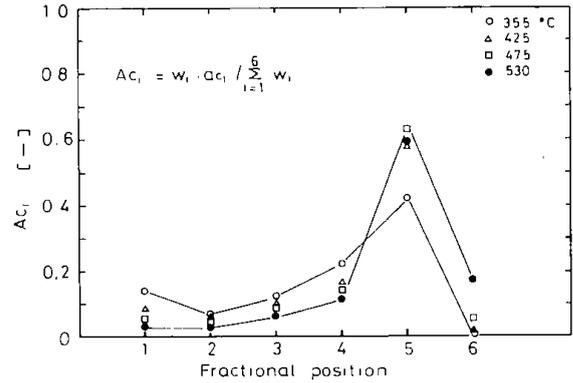


Fig. 10 Fractional position of the distillate and its A_{ci} ratio.

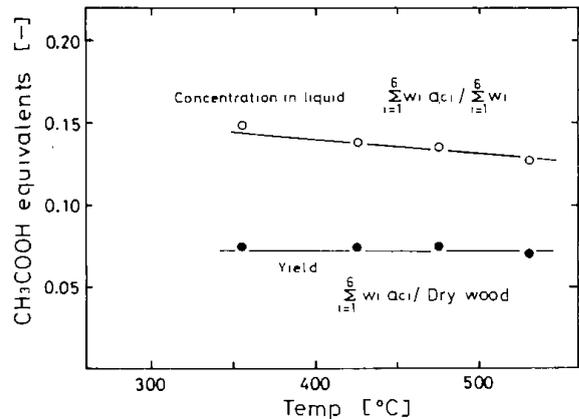


Fig. 11 Acid yield of the dry wood base and the dry-distillate base.

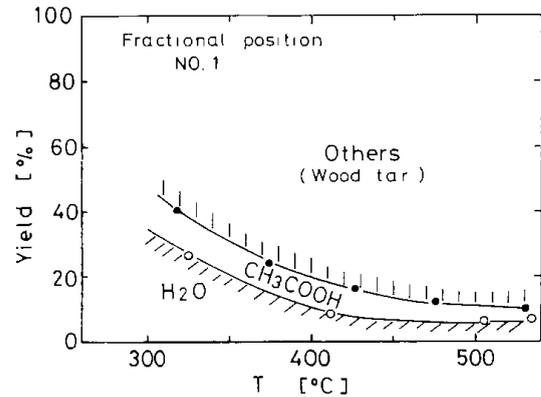


Fig. 12 Content ratio of water, CH_3COOH -like, and other organic matters of the dry distillate obtained from receiver No. 1.

3.3.5 有機物濃度

熱分解液から水分を除く他は有機化学物質の混合物であり、その濃度と熱分解温度との関係を Figs. 10, 11 より求めた。その結果を受器 1, 3, 5 の熱分解液について Figs. 12, 13, 14 に示す。図より、受器 1 の液には有機物が最も多く含まれ、熱分解温度が 400°C では約 80%, 500°C では約 90% が酢酸

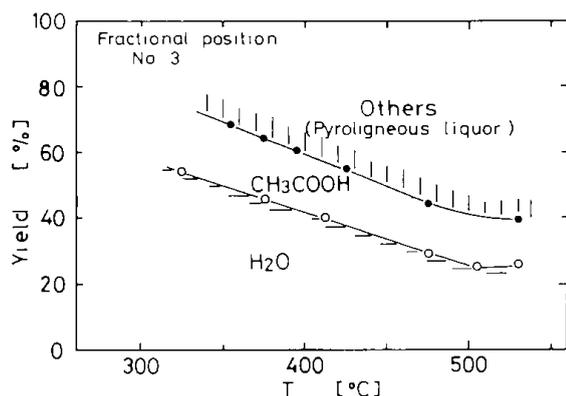


Fig. 13 Content ratio of water, CH_3COOH -like, and other organic matters of the dry distillate obtained from receiver No. 3.

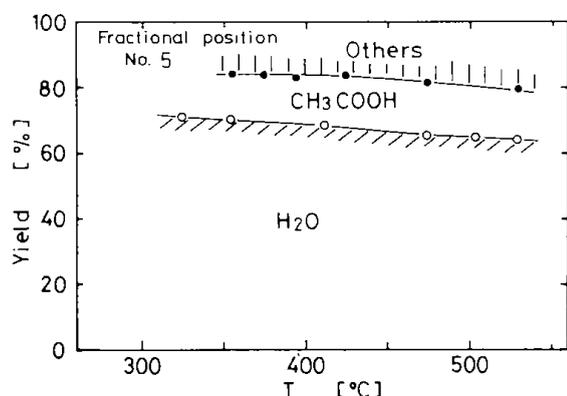


Fig. 14 Content ratio of water, CH_3COOH -like, and other organic matters of the dry distillate obtained from receiver No. 5.

文献

1) 芝本武夫, 栗山 旭: “木材炭化”, 朝倉書店, p.74 (1952)

分以外の有機物であり, 酢酸分を含めると88%, 93%が有機物の濃度となる。

受器3の有機物濃度は熱分解温度が高温になるに従い高くなり, 酢酸分を含めると325°Cで約45%, 530°Cで約75%が有機物である。

受器5の有機物濃度は最も低く, 酢酸分を除き約20%であり, 熱分解温度によらずほぼ一定値を示した。

4. まとめ

木材の熱分解による液化, 炭化の装置開発と生成する熱分解液中のタールや木酢液を有効利用することを目的として, 木材の熱分解と同時に生成液中の水の粗分離について実験的検討を行い以下の結果を得た。

1) 熱分解蒸気の凝縮過程に(強制的に)5~160°Cの温度勾配をつけ, この部分に凝縮液の取出口を設置することによって, タールや木酢液および水を粗分離できる。

2) 水を最も多く含む粗分離液中には, 木材の熱分解によって生成する酢酸分が生成液中に40~60%含有する。また, この液には黒褐色のタール分は含有せず, 酢酸分を回収するのに有利である。

3) 水を粗分離した他の液は有機化合物の含有率が高く, 更に沸点別に粗分離されているため, 特定物質の分離精製が容易になる。

2) 芝本武夫, 栗山 旭, 樋口 優: 林学, 32, 47~50 (1950)

セルロース系物質の熱分解液中のレボグルコサン*1

三浦 正勝 , 加我 晴生 , 西崎 寛樹

The Pyrolysis of Cellulosic Materials and the Analysis of Levoglucosan in the Tar*1

Masakatsu MIURA, Harumi KAGA,
and Hiroki NISHIZAKI

The levoglucosan content of the tars obtained upon pyrolysis of various cellulosic materials under reduced pressure was determined by thin-layer chromatography (TLC), infrared spectrophotometry (IR), and gas chromatography (GC). Then it was converted into glucose by hydrolysis with dilute sulfuric-acid. The yields of levoglucosan by GC were about 2% from the woods and about 22% each for filter paper and gauze. The amount of glucose was 1.6-2.6 times higher than that of levoglucosan, indicating the presence of anhydro-sugars other than levoglucosan.

セルロース系物質を減圧下で熱分解し、得たタール中のレボグルコサンの分析を原料別に行うとともに、このタールを加水分解しグルコースへの転化実験を行った。標準物質のレボグルコサンは化学合成し、その分析は薄層クロマトグラフィー法 (TLC)、赤外線分光光度法 (IR)、およびガスクロマトグラフィー法 (GC) で行った。

レボグルコサンの収量は木材で原料当り約 2 wt%、濾紙やガーゼなどは約 22 wt% であった。硫酸による加水分解後の D-グルコース収量はレボグルコサンの 1.6~2.6 倍多い値を示した。このことから、セルロース物質の熱分解液中にレボグルコサン以外の糖無水物の存在が予測された。

1. 緒言

石油危機の到来とともに再生産が可能なバイオマス資源を燃料や化学工業原料に転換する試みがなされている¹⁾。これらはバイオマスを燃料とする技術か、あるいは、従来試みられた酸加水分解や酵素加水分解法によってアルコール化する技術である。また、他の有効利用としては、肥料や飼料化および食用菌の栽培など多方面で積極的に行われている²⁾。

これらの技術とは別に、熱的変換法では木炭、活性炭、ガス化による都市ガスの製造、メタノール合成なども検討されている³⁾。1930年代には、Wacek⁴⁾らによって、木材の乾留液中に糖の無水物であるレボグルコサンの存在が明らかにされている。このレボグルコサンを酸加水分解するとグル

コースになり、容易にアルコールへ転化することができる。Pictet および Sarasin⁴⁾ は減圧下で綿を乾留し、タール中にセルロース原料当り約 30% のレボグルコサンを得ている。Fisher⁵⁾ らは、ブナ材、精製パルプセルロースを初圧 1 mmHg の減圧下で乾留した場合にはブナタール中に 8.8%、セルロースタール中に 15.8% のレボグルコサンを得ている。このようにセルロースの熱分解によってレボグルコサンが得られることは古くから知られている。

最近では Shafizadeh^{6,7)} らがバイオマスの熱分解による糖化プロセスの開発を目的とした基礎的な研究を続けている。セルロースを減圧下で急速に加熱すると得られたタール中に約 40% のレボグルコサンが含まれ、これを希硫酸で加水分解してタール当り 60% 以上のグルコースを得ている。

セルロースの熱分解によって糖類とその誘導体

*1 木材学会誌 Vol. 29, No. 11 (1983)

が大量に得られるならば、燃料および化学工業原料として価値あるものになると考えられる。我々は、セルロース系物質の熱分解研究を行ない、その装置や液生成物について基礎的検討を行い報告している⁸⁻¹⁰。本報では、熱分解法による糖の製造を目的として、熱分解液中のレボグルコサンとグルコース濃度について検討を行った。まず、標準物質のレボグルコサンを合成し、定性、定量分析を TLC, IR および GC で行った。次に、セルロース系物質の数種を減圧条件下において熱分解し、生成タールの収率と合成レボグルコサンより作成した検量線からタール中のレボグルコサンの収率を求めた。さらに、タールを加水分解してグルコースに転化し、各セルロース系原料の熱分解による糖の生成量の比較検討を行った。

2. 試料および実験方法

2.1 標準物質のレボグルコサン合成

レボグルコサンの合成は、グルコースを無水酢酸と無水酢酸ソーダでアセチル化して中間体のペンタ-O-アセチル-β-D-グルコピラノース¹¹を調製(収率74%)した。次に、P-トルエンスルホン酸とフェノールにてテトラアセチル-β-フェニル-D-グルコシドを合成¹²(収率70%)し、アセチル基を加水分解(けん化)してレボグルコサンを合成¹³(収率87%)した。原料グルコースからの収率は約45%であった。

レボグルコサンの元素分析は、Anal. Calcd. $C_6H_{10}O_5$: C, 44.44; H, 6.22; O, 49.34, Found: C, 44.86; H, 6.03; O, 49.15 であり、mp は 178~180°C で Holmes らの値¹⁴とほぼ一致している。IR スペクトル測定では、1964年 Madorsky¹⁵が示した吸収スペクトルと類似し、特に、800~1,000 cm^{-1} 領域のスペクトルが良く一致する。その吸収波長は、825, 856, 892, 927, 950, 995 cm^{-1} にあり、溶媒によっては一部の吸収波長が数 cm^{-1} 異なるがノコギリ状の特徴的な吸収波長を示す。

2.2 セルロース系原料

木材試料としては、前報⁹と同じシラカバとエゾマツ、紙ではクラフト紙と濾紙、繊維ではガーゼと脱脂綿を粉碎し微粉状のものを十分乾燥して使用した。乾燥は五酸化リンの入ったデシケータ中で減圧下で行った。

2.3 熱分解実験および方法

セルロース系物質などの熱分解実験装置を Fig. 1

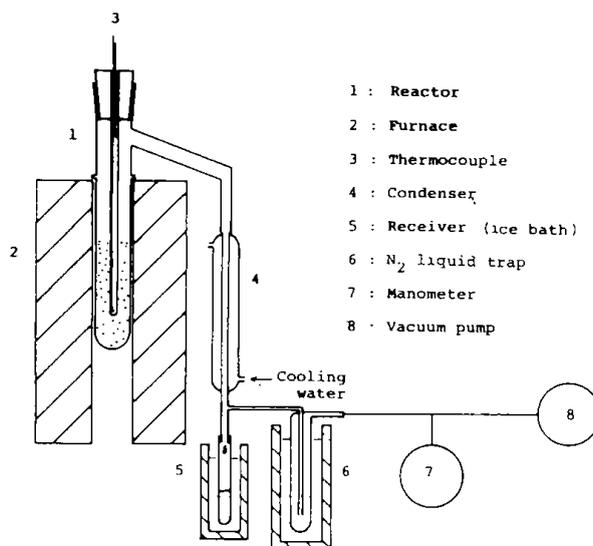


Fig. 1 Schematics diagram of apparatus.

に示す。反応管は内径約 30 mm, 長さ 250 mm のパイレックスガラス製である。熱分解温度は 300~550°C で常圧と減圧下について、それぞれの実験を行った。

減圧下の実験方法は、反応管内に試料 10 g を入れ、真空ポンプで系内を 0.03~0.07 mmHg の減圧状態にした。次いで、電熱によって、所定の実験温度になるまで急速に昇温加熱を行った。加熱および真空ポンプによる減圧は熱分解して生成するタール分の留出が認められなくなるまで行った。熱分解終了後、反応系内に付着したタール分はメタノールとアセトンで洗浄、回収した。タールを含んだ回収液はエバポレータによって 40°C で水流ポンプによる減圧下のもとに溶媒を蒸発させ、残留物をタールとして秤量した。熱分解残渣物のチャーはその重量を測定して求めた。熱分解による発生ガス量は原料の重量からタールとチャーの重量を減じた値とした。

3. レボグルコサンの分析

3.1 TLC による定性分析

Merck 製の HPTLC プレート・シリカゲル 60 (for nano TLC 10×10) を使用した。定性分析は 10 倍に希釈した熱分解液と 0.2% レボグルコサン溶液をガラスキャピラリーで数回添付して比較試験を行った。展開液には酢酸エチル・ピリジン・水 (8 : 2 : 1) の混合液を用いた。発色剤として p-アニジジン塩試薬¹⁶を噴霧し、その後 130°C で 10 分間加熱して発色させた。

(32)

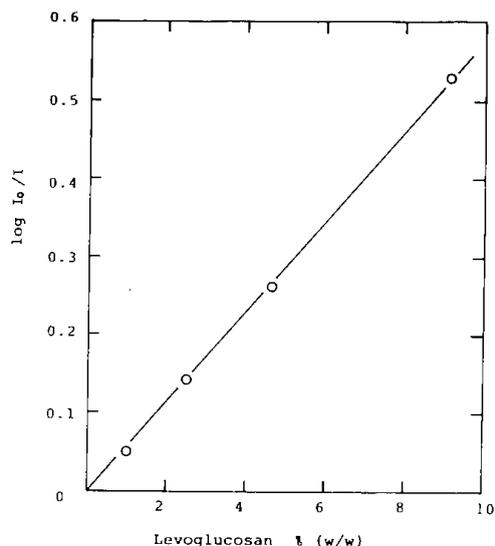


Fig. 2 Calibration curve for levoglucosan by absorbance at 930 cm^{-1} .

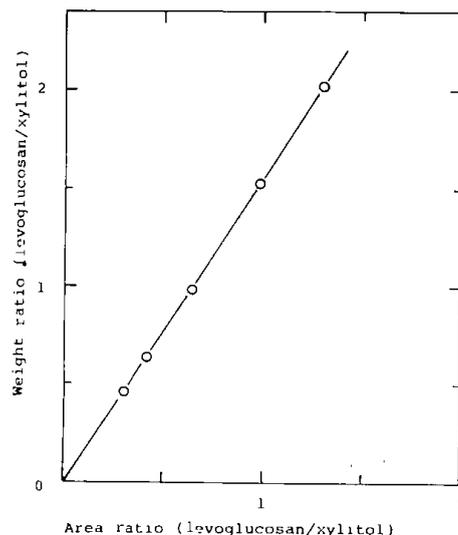


Fig. 3 Calibration curve for Levoglucosan trimethylsilyl (TMS) ether derivatives with an internal standard (xylitol).

3.2 IRによる定量分析

レボグルコサンは、IR スペクトルの $770\sim 1,000\text{ cm}^{-1}$ の波長領域に特有な数本の吸収スペクトルを有するので、このピークを確認するとともに、その濃度は最大吸収波長約 930 cm^{-1} ¹⁷⁾ における吸収強度から作成した検量線より求めた。Fig. 2 の検量線から、レボグルコサンの濃度と吸光度との関係は、実測した 10 wt% までは比例関係にある。

なお、IR ではタール液の約 10 wt% N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液を分析試料とし、セルには 0.1 mm 厚さの NaCl 製を使用した。レファレンス側には溶媒の DMF を入れ、試料の吸収スペクトルをとるとともに約 930 cm^{-1} における吸収強度からレボグルコサン濃度を求めた。

3.3 GCによる定量分析

GC では、Sawrdker ら¹⁸⁾ と Sweeley ら¹⁹⁾ の方法を参考にトリメチルシリルエーテル誘導体 (TMS 誘導体) としてレボグルコサンを定量した。その方法は、タール液 10 mg にキシリトール約 10 mg を正確に秤量し内部標準物質として加え、これを無水ピリジン 1 ml に溶解させ、次にヘキサメチルジシラザン (HMDS) 0.2 ml とトリメチルクロロシラン (TMCS) 0.1 ml を加えて約 30 秒間激しく振って攪拌し TMS 誘導体とした。その後、5 分以上放置して生成した塩化アンモニウムを沈殿させ、上澄液を分析試料とした。

GC による分析条件は次のとおりである。カラム充填剤は 15% EGS クロモソルブ W, カラムは長さ

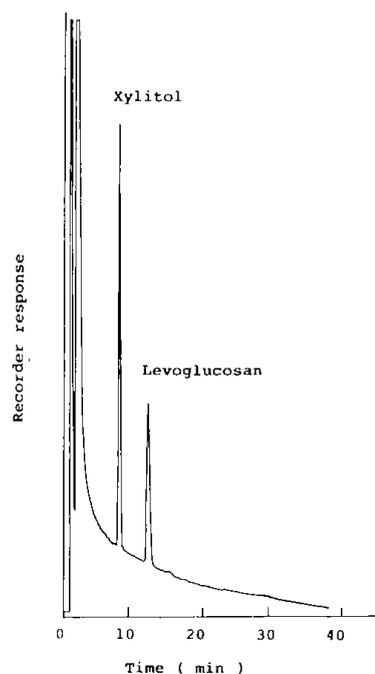


Fig. 4 Gas chromatogram of levoglucosan as TMS ether derivatives on a 3 m, 15% EGS-Chromosorb W (AW) column.

3 m, 内径 3 mm のガラス製、カラム温度は 170°C 、窒素ガスキャリアーで FID 検出器にて測定した。Fig. 3 にレボグルコサンの検量線を示し、Fig. 4 にそのクロマトグラムの一例を示す。

4. グルコースの分析

タール液約 100 mg に 1 N 硫酸 10 ml を加え、 100°C で 4 時間加水分解を行った。飽和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$

溶液で pH7.5~8.0 に調整し,析出した BaSO₄ を濾別,濾液は洗浄水にて全量を 100 ml にした。この濾液 5 ml を 40°C, 減圧下にて蒸発乾固, 残留物をグルコースの分析試料とした。

α -D-グルコースは試薬特級のぶどう糖(無水), β -D-グルコースは純度92.3%の試薬を標準試料として使用した。この定量分析は, 前述のレボグルコサンの分析の場合と同様, 試料約 2~15 mg にキシリトールを内部標準試料として約 6~10 mg を正確に秤量して加え, 無水ピリジン 1 ml に溶解し, HMDS 0.2 ml, TMCS 0.1 ml を加え TMS 誘導体として GC にて分析した。Fig. 5 に α -D-グルコースと β -D-グルコースの検量線を示し, Fig. 6 にそのクロマトグラムの一例を示す。

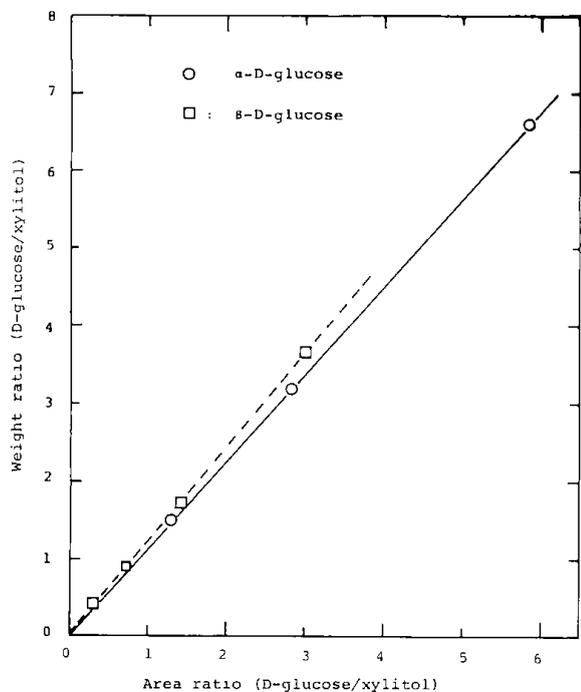


Fig. 5 Calibration curve for D-glucose TMS ether derivatives with internal standard (xylitol).

5. 実験結果および考察

5.1 熱分解タールと炭化物の収率

常圧下と減圧下におけるエゾマツの熱分解生成物の収率と熱分解温度との関係を Fig. 7 に示す。減圧下では 450°C 以上の温度で約60%のタールが得られるが, 常圧ではタール収率が少なく約35%である。Fig. 7 から減圧状態では炭化物の収率が減少し, タール収率が増すことがわかる。Fig. 8 に各原料別の温度 500°C における熱分解生成物の収率を

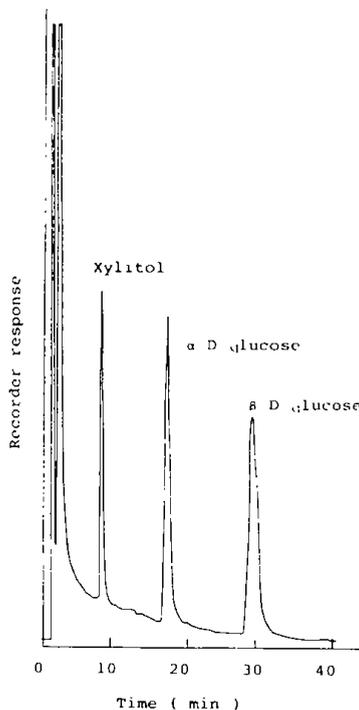


Fig. 6 Gas chromatogram of D-glucose as TMS ether derivatives on a 3 m, 15% EGS-Chromosorb W (AW) column.

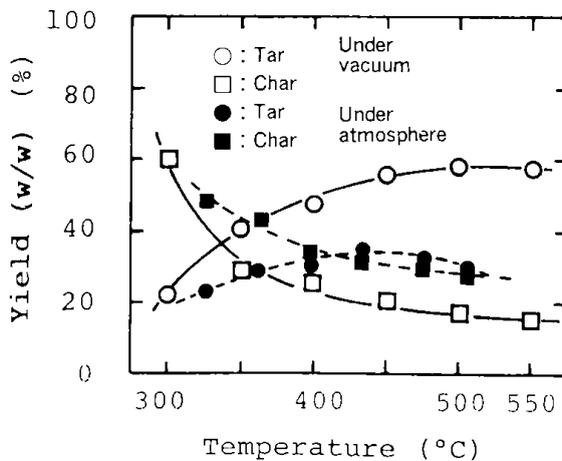


Fig. 7 Char and tar from ezomatsu wood upon pyrolysis under vacuum and an atmosphere.

示す。Fig. 8 は減圧条件下における結果を示すが, タール分については一部常圧下の収率も示した。

5.2 レボグルコサン濃度

5.2.1 TLC による定性分析

Fig. 9 にエゾマツの熱分解液とレボグルコサン標準液を展開させた薄層クロマトグラムを示す。

薄層クロマトグラムの結果では, レボグルコサンは添付位置から 42 mm の高さに円形状に集中し,

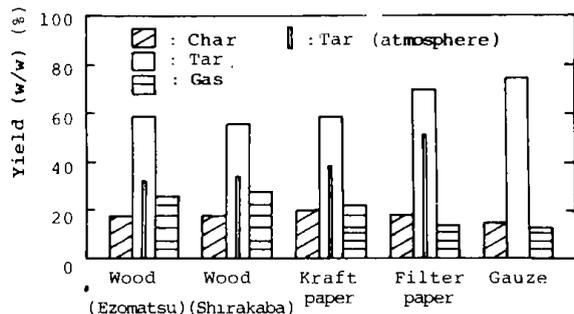


Fig. 8 Char and tar from cellulosic materials upon pyrolysis under vacuum at 500°C.

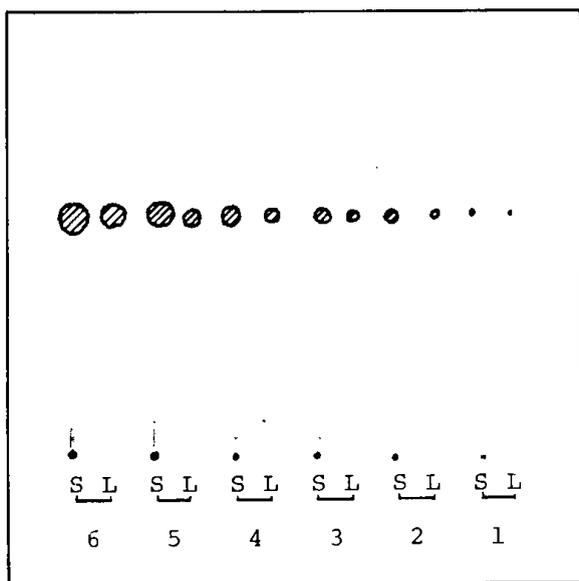


Fig. 9 Analysis of levoglucosan and pyrolygneous liquor by TLC.

Note: S: Ezomatsu 430°C pyrolygneous 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

そのR_f値は0.525を示した。一方、熱分解液を添付した部分は、着色の多くが添付場所に留まっているがほぼ連続的に上方に展開しており、レボグルコサンと同じ位置では特に発色が強く、円形のスポットが認められた。このことから、熱分解液中に糖の無水物のレボグルコサンが混在する可能性が認められた。42 mmの位置に展開した物質がレボグルコサンとすると、標準液との比較結果から、その濃度は約2%であることが推測できる。

5.2.2 IRとGCによる定量分析結果

減圧下で温度500°Cにおける各原料の熱分解生成物の収率とレボグルコサンの分析結果をTable 1に示す。レボグルコサンの収率が高い原料は濾紙とガーゼであり、いずれもGCの分析値が原料当たり約22 wt%示している。Fig. 10, 11に濾紙とクラフト紙から得たタールのIRスペクトルを示す。IRとGCの分析値を比較すると木材を除きいずれの場合もIRの分析値が1.2~1.4倍高い濃度を示している。IRによる木材タールの分析はレボグルコサンの特有スペクトルの識別ができず困難であった。しかし、GC分析においては明らかにレボグルコサンのピークの存在が確認でき、低濃度であるが木材タール中に3.1~3.6 wt%含まれることが判った。IRの分析値がGCの値より高いことはByrne¹⁷⁾らが指摘したことと一致している。

5.3 D-グルコース濃度

熱分解によって得られたタールを1N硫酸によって加水分解し、その後、GCにて存在する α および β -Dグルコース濃度を測定した。その結果をTable 2に示す。加水分解した全てのタール中にはグルコースが存在し、いずれの原料においても β -Dグルコース量が α -Dグルコースより約1.3倍多くなっている。シラカバのタール中の全グルコース量は約6%と最も低濃度を示し、ガーゼのタールでは52%の高濃度を示した。原料当たりでは、濾紙が33%、ガーゼでは約39%がグルコースに転換している。先のTable 1に示したレボグルコサンの全量が加水分解してグルコースに転化したと仮定すると、グルコースはレボグルコサンにH₂Oが1分子加わっただけであるから、原料当りの収率(wt%)としては、レボグルコサンの濃度の約1.1倍になるはずである。しかし、Table 2の全グルコースの濃度はGCによるレボグルコサン値と比較して1.6~2.6倍にもなっている。このことから、熱分解タール中にはレボグルコサン以外にグルコース原料が存在していることが考えられ、その濃度は、原料が濾紙では含有するレボグルコサン100に対し、約30、エゾマツでは約57に相当している。これは、レボグルコサン以外の糖類が熱分解タール中に存在し、これが酸加水分解によって容易にグルコースに転化したためと考えられる。

Shafizadeh⁹⁾らはクラフト紙、新聞紙などを用いて類似の熱分解実験を行っている。試料量は0.5 g

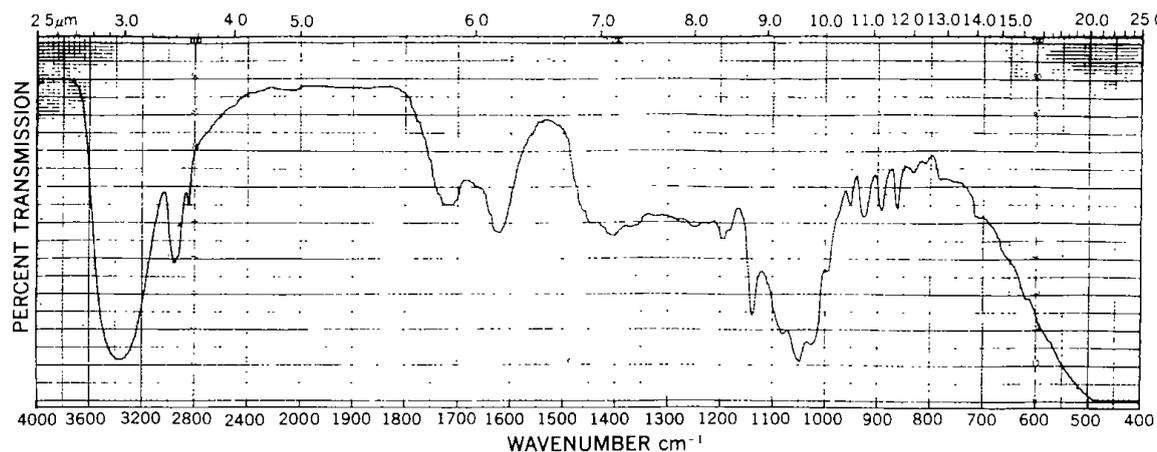


Fig. 10 IR spectrum of tar from filter paper.

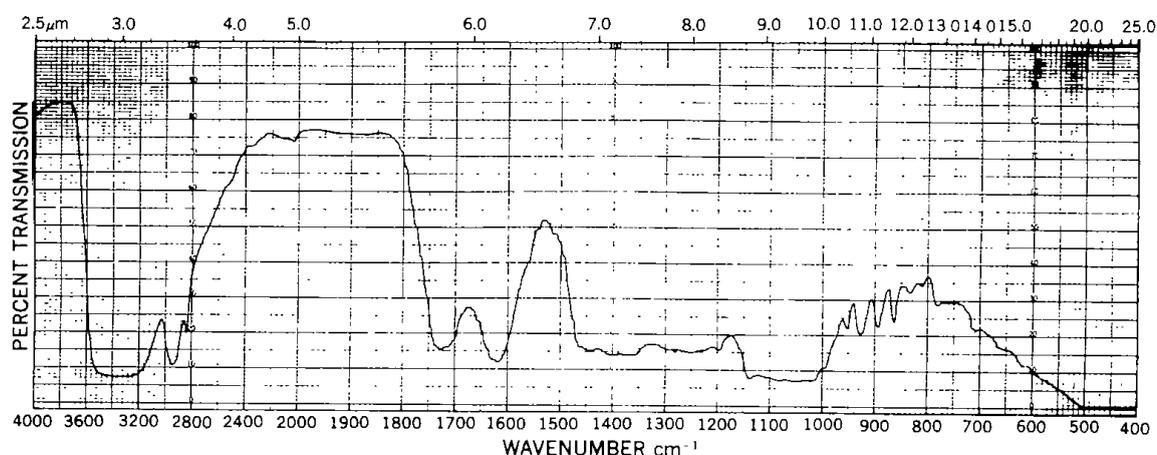


Fig. 11 IR spectrum of tar from kraft paper.

Table 1 Yield of levoglucosan and other products from pyrolysis of cellulosic materials under vacuum at 500°C.

Raw material	other products (%)			levoglucosan (%)				IR/GC
	Char	Tar	Gas	by IR		by GC		
				w/w Raw material	w/w Tar	w/w Raw material	w/w Tar	
Filter paper	18	78	4	25.6	32.8	21.5	27.6	1.2
Kraft paper	20	58	22	11.7	20.1	8.9	15.3	1.3
Gauze	16	74	10	26.7	36.1	21.6	29.2	1.2
Absorbent cotton	—	43	—	13.3	31.0	9.6	22.4	1.4
Wood (Ezomatsu) ¹⁾	18	59	23	3.0	5.0	2.1	3.6	1.4
Wood (Shirakaba) ²⁾	19	55	26	—	—	1.7	3.1	—

1) Spruce

2) Birch

と少ないがクラフト紙で熱分解温度 500°C における結果を比較すると著者らの結果はレボグルコサンが約 5% 多い収率となっている。この結果は、熱分解装置および実験条件等が異なるためと考えられる。従って、装置や実験条件の検討を行い、生成物分解タールをすみやかに反応系外へ取り出すことが容易となれば、セルロースの一次分解物といわれる糖の無水物のレボグルコサンが高収率で生

成することが期待でき、更に熱分解タールの加水分解によってグルコースを生成することから、セルロース系の熱分解液をアルコール燃料などに転換することが可能と考えられる。

6. 結言

セルロース系物質の木材、廃ペーパーおよびガーゼなどを熱分解し、その熱分解液中に糖の無水

Table 2 Yield of D-glucose from condensate (tar) after hydrolysis (1N H₂SO₄ at 100°C for 4 hours).

Raw material	α -D-glucose (%)		β -D-glucose (%)		$(\alpha + \beta)$ -D-glucose(%)		β/α
	w/w Raw material	w/w, Tar	w/w Raw material	w/w Tar	w/w Raw material	w/w Tar	
Filter paper	14.6	18.7	18.8	24.1	33.4	42.8	1.29
Kraft paper	8.6	14.8	11.2	19.3	19.8	34.1	1.30
Gauze	16.5	22.3	22.1	29.9	38.6	52.2	1.34
Absorbent cotton	7.6	17.7	9.8	22.9	17.5	40.6	1.29
Wood (Ezomatsu) ¹⁾	2.4	4.0	3.1	5.2	5.4	9.2	1.30
Wood (Shirakaba) ²⁾	1.4	2.5	1.9	3.4	3.2	5.9	1.36

物であるレボグルコサンが原料当り2~22%含有することを確認した。更に、この糖無水物を含む熱分解液を加水分解し3.2~38.9%のグルコースを得たことから、セルロースの熱分解液中にはレボグルコサン以外の糖無水物が存在すると予測した。

熱分解プロセスによって、セルロース系物質を糖化合物に転化し、これを原料にしてアルコール燃料や化学原料に変換することが可能であると考

えられる。

謝 辞

本研究をはじめにあたりレボグルコサンに関して北海道大学農学部里中聖一助教授、東京大学工学部吉田邦夫助教授に貴重なご助言を載いた。TLC分析では大工試第二部田中龍太郎主任研究官のご協力を得た。ここに深く感謝致します。

文 献

- 1) 東 順一; 佐藤 惺: “化学総説 No. 90”, p. 47, (1981), and References therein.
- 2) Jenkins, D. M.; McClure, T. A.; Reddy, T. S.: API Publication, No. 4312, (1979).
- 3) Wacek, A.; Wagner, H.: Oesterr. Chem-Ztg., **40**, 384, 401 (1937); B. C. A. (B) 1155 (1937); Chem. Zentr., I, 490 (1938)-Hellstrom, N.: Acta Polytech., No. 9, 13 (1947), C. A, 42, 8446 (1948).
- 4) Pictet, A.; Sarasin, M. J.: Comptes rend., 166, 38 (1918); Helv. Chim Acta. **1**, 87 (1918).
- 5) Fisher, F.; Tropsch, H.: Ber., **56**, 2418 (1923).
- 6) Shafizaden, F.; Furneaux, R. H.; Cochran, T. G.; Scholl, J. P.; Sakai, Y.: J. Applied polym. Sci., **23**, 3525 (1979).
- 7) Shagizaden, F.; Cochran, T. G.; Sakai, Y.: A I Ch E Symp. Series, No. 184, Vol. 75, p. 24 (1979).
- 8) 三浦正勝ほか3名: 木材誌, 28649-654 (1982)
- 9) 三浦正勝; 西崎寛樹: 燃協誌, 611031-1034 (1982)
- 10) 三浦正勝; 西崎寛樹; 加我晴生: 木材誌, 28727-732 (1982)
- 11) 吉村寿次; 橋本弘信: “新実験化学講座 14有機化合物の合成と反応 (V)”, 日本化学会編, 丸善, p. 2428 (1978) [Franchimont, A. P. N.; Ber., **12**, 1938 (1879), Fischer, E.; *ibid.*; **49**, 584 (1916)]

- 12) Montgomery, E. M.; Richtmyer, N. K.; Hudson, C. S.: J. Am. Chem. Soc., **64**, 692 (1942).
- 13) 吉村寿次; 橋本弘信: “新実験化学講座 14有機化合物の合成と反応 (V)”, 日本化学会編, 丸善, p. 2446 (1978) [Cloeman, G. H.: Methods Carbohydr. Chem., **2**, 397 (1963), Montgomery, E.; Richtmyer, N. K.; Hudson, C. S.: J. Am. Chem. Soc., **65**, 3 (1943), Coleman, H. G.; McCloskey, C. M.; Kirby, R.: Ind. Eng Chem., **36**, 1040 (1944)] .
- 14) Holmes, F. H.; Shan, C. J. G.: J. Appl. Chem., **11**, 210 (1961).
- 15) Madorsky, S. L.: “Thermal Degradation of Organic Polimers” Interscience Pub. 1964. p. 245.
- 16) Hough, L.; Jones, J. K. N.: Meth. Carbohydr. Chem., **1**, 21 (1962).
- 17) Byrne, G. A.; Gardiner, D.; Holmes, F. H.; J. Appl. Chem., **16**, 81 (1966).
- 18) Sawardeker, J. S.; Sloneker, J. H.; Dimler, R. J.: J. Chromatg., **20**, 260 (1965).
- 19) Sweeley, C. C.; Bentley, R.; Makita, M.; Wells, W. W.: J. Am. Chem. Soc., **85**, 2497 (1963) [池中徳治: 別冊 “蛋白質核酸酵素” 生物化学実験法11, 糖質実験法, 共立出版, 1968. p. 49-59.]

南国農産廃棄物カサーバ・バガスのガス化*¹

三浦 正勝 , 新川 一彦 , 故 西崎 寛樹
V. P. Arida*², NIST メンバー*³

Gasification of Cassava Bagasse Refuse*¹

Masakatsu MIURA Kazuhiko NIKAWA Hiroki NISHIZAKI
Violeta P. ARIDA*² and NIST MEMBERS*³

石油危機・省エネルギー、資源節約のため再生産が可能な植物資源や廃棄物をエネルギー変換し、有効利用することは世界的な研究課題の一つでもある。現在、著者たちは国際研究協力事業の一環として、都市および産業廃棄物の熱分解による資源化についてフィリピン国と研究を行っており、現地のセルロース系産業廃棄物である Cassava Bagasse の水蒸気によるガス化実験 (545~920°C) を行った。その結果、得たガス収量はガス化温度によって異なるが原料 1 g 当り 0.2~1 l であった。生成ガスは CH₄, CO, H₂ などの可燃性ガスを 60% 以上含み、点火による燃焼テストは良好で、家庭用ガス燃料として十分利用できると思われる。

Conversion of recyclable plant resources and refuse into energy has become an international subject of study because of the oil crisis and the need to economize on energy and resources.

At present, the Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido (GIDLH), Japan, and the National Institute of Science and Technology (NIST), Philippines, are undertaking, as an international joint project, research to recover resources by pyrolyzing domestic and industrial refuse. As a part of this project, experiments to gasify cassava bagasse refuse containing cellulose were conducted at NIST. About 0.2-1.0 liter of gas was obtained from 1 g of cellulosic material, the volume varying with temperature, and more than 60% was combustible as CH₄, CO, H₂ and other compounds. The results of ignition tests were favorable, and the gas is promising as a household fuel.

1. INTRODUCTION

Because of shortages of fossil fuels, the conversion of recyclable plant resources into storable and efficient fuels has become an important object of study. Projects aimed at making this possible have been promoted actively the world over.

With refuse as the raw material, GIDLH and NIST are now attempting to pyrolyze and

convert it into a valuable resource. Refuse in the Philippines is mostly cellulosic materials. The chemical formula for cellulose is (C₆H₁₀O₅)_n, and it is decomposed easily into CO, CH₄, H₂, CO₂, and C₂-C_n hydrocarbon gases at high temperature. The quality and quantity of the produced gases vary considerably with the materials, gasification conditions, and the type of pyrolysis apparatus used.

To utilize Philippine industrial refuse such as cassava bagasse as fuel, gasification experiments using a fluidized bed reactor were made at NIST, Philippines.

*¹ 木材学会誌 Vol. 30, No. 4 (1984)

*² National Institute of Science and Technology, (Philippines)

*³ A. L. Gonzales, O. G. Atienza, D. B. Isaac, D. L. Pugal, J. L. Pondevida, E. A. Suavillo.

2. APPARATUS AND EXPERIMENTAL METHOD

Fig. 1 is a schematic diagram of the apparatus used. The reactor, made of stainless steel, has an inside diameter of 60 mm and a height of 530 mm. The inner diameter of the gas distributor is 1 mm with a perforation ratio of 2%. "Toyoura" sand was used as a fluidizing medium (bulk density = 1.4 g/ml, minimum fluidizing velocity $U_{mf} = 3.9$ cm/sec N. T. P. in air), and the height of the fluidized bed is 8.4 cm at rest.

Steam was used as the fluidizing gas because it can be condensed easily by cooling, be collected as water, and does not interact with the produced gas. Using air has an advantage because it maintains the temperature required for gasification by burning a part of the introduced material, but it has a disadvantage because it contains 80% nitrogen which takes no part in the reaction. Nitrogen reduces the quality of the produced gas when mixed with it, and its separation is difficult. Therefore,

steam was chosen as the fluidizing gas in this experiment.

Steam was generated by passing water through a copper pipe into oil bath with the use of a rotary pump at about 210°C and heating the steam supply pipe to more than 300°C by a ribbon heater. Fluidizing-bed particles in the reactor were heated at various temperatures ranging from 545 to 920°C. The cellulosic material was charged in lots of 5 to 10 g by opening and closing a ball valve on the lower part of the hopper when the bed temperature and the system around it has reached stable conditions. Table 1 indicates the proximate analysis (moisture, volatile matter, ash, and

Table 1. Analysis of samples.

	Cassava bagasse*
Moisture	13.2 %
Volatile matter	74.8
Ash	2.6
Fixed carbon	9.4

*Particle size: 16–32 mesh.

1. Hopper
2. Ball valve
3. Fluidized bed
4. Furnace
5. Thermocouple
6. Oil bath
7. Condenser
8. Ice bath
9. Plastic bag
10. Flowmeter
11. Blower
12. N₂ Tank
13. Cylinder
14. Balance
15. Manometer
- R.H. Ribbon heater
16. Roller pump

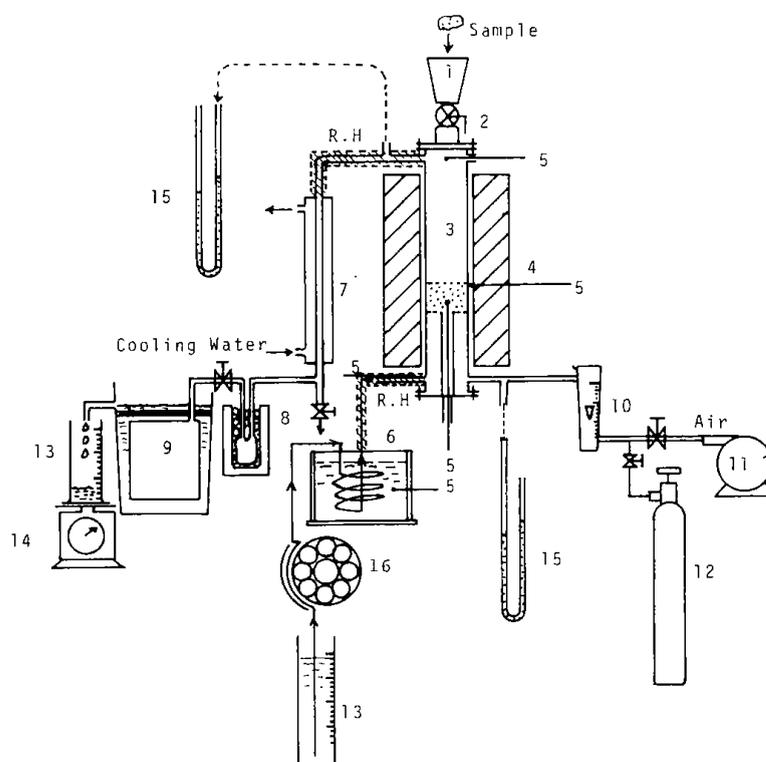


Fig. 1 Schematic diagram of gasification apparatus.

fixed carbon) of the cellulosic waste materials used. The gas produced was collected in plastic bags, and the volume was calculated by measuring the water volume the gas pushed aside by expansion at 30 sec or 1 min intervals. The composition of the produced gas, such as methane, carbon monoxide, hydrogen, carbon dioxide, and others, was analyzed using a Shimadzu-GC3BT gas chromatograph under the following conditions: Column: Packing was Porapak Q in a 2 m×3 mm stainless steel column. Column temperature: 50°C. Carrier gas: N₂, 50 ml/min. Detector: TCD. The standard gas contained 5.01 vol% H₂, 10.2 vol% CH₄, 29.8 vol% CO, and 29.9 vol% CO₂. Concentration of the produced gas was calculated using the one-point calibration method, assuming that the peak area was directly proportional to the gas concentration. For hydrogen, it was supposed that the peak was extremely sharp.

Ignition tests of the produced gas were conducted by igniting with a match after measuring the gas quantity, and the results were recorded.

3. RESULTS OF THE EXPERIMENT AND OBSERVATIONS

3.1 Steam Velocity

The steam velocity was calculated at varying temperatures of the fluidized bed using the following equation, with 1 mole of steam being

22.4 liters :

$$U_{\text{steam}} = \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}} \times T / 273 \times 22.4 \times 1000}{60 \times \text{MW}_{\text{H}_2\text{O}} \times A}$$

where: U_{steam} : Superficial fluid velocity of the steam measured on an empty tube basis, (cm/sec).

$\text{MW}_{\text{H}_2\text{O}}$: Molecular weight of water, 18 g/mole.

$Q_{\text{H}_2\text{O}}$: Feed rate of water, (ml/min).

T : Fluidized particle temperature, (°K).

A : Sectional area of fluidized bed, (cm²).

At a steam velocity of 5.0 cm/sec or more, the recovery rate was nearly stable at about 0.8. At a steam velocity below 5.0 cm/sec, the rate showed a decreasing trend to about 0.2. At lower steam velocities, large amounts of steam were considered to be condensed and adhered to the inside of cooling and other tubes. It followed from this that to conduct experiments under stabilized conditions with fixed recovery rates of the water supply, it was advisable to have the steam velocity at or above 5.0 cm/sec. Steam velocity, however, should be lowered if the temperature of the fluidized bed can be maintained constant. This is because the specific heat of steam is twice that of air, and the heat loss increases in proportion to the feed rate. Therefore, steam velocity at the experimental temperature was set at 4.6 to 6.7 cm/sec.

3.2 Amount of Produced Gas

Table 2. Summarized data on the gasification of cassave bagasse at varying steam velocities (U_{steam}) at constant bed temperature.

Experimental run number	Temperature (°C)					U_{steam} (cm/sec)	Product gas	
	Bed	Furnace	Top of reactor	Ribbon heater	Oil bath		Total vol. (liter)	Yield (d.b.)* (l/g dry sample)
9	850	900	360	365	215	3.38	4.54	1.046
10	850	900	365	370	215	4.40	3.88	0.894
11	850	910	380	390	215	5.67	3.74	0.872
12	850	910	385	395	210	7.54	4.05	0.932
13	850	910	385	395	200	6.58	4.54	0.730
14	850	910	380	400	210	5.04	4.05	0.743
15	850	910	380	400	210	7.54	5.59	1.23

*(d.b.) : dry base.

Note : Sample weight : 5 g.

Table 3. Summarized data on the gasification of cassavalbagasse at varying bed temperatures.

Experimental run number	Temperature (°C)					U steam (cm/sec)	Product gas	
	Bed	Furnace	Top of reactor	Ribbon heater	Oil bath		Total vol. (liter)	Yield (d.b.)* (l/g dry sample)
21	545	610	260	335	200	4.62	1.66	0.191
22	550	605	260	345	230	4.65	1.58	0.182
23	630	690	280	350	220	5.10	3.18	0.37
24	735	790	310	360	220	5.70	5.58	0.64
25	810	840	360	490	210	6.12	8.40	0.97
26	845	910	350	385	215	6.32	7.61	0.88
27	915	950	395	420	210	6.71	8.30	0.96
28	920	950	400	420	210	6.74	8.70	1.00

*(d. b.): dry base.

Note: Sample weight: 5 g.

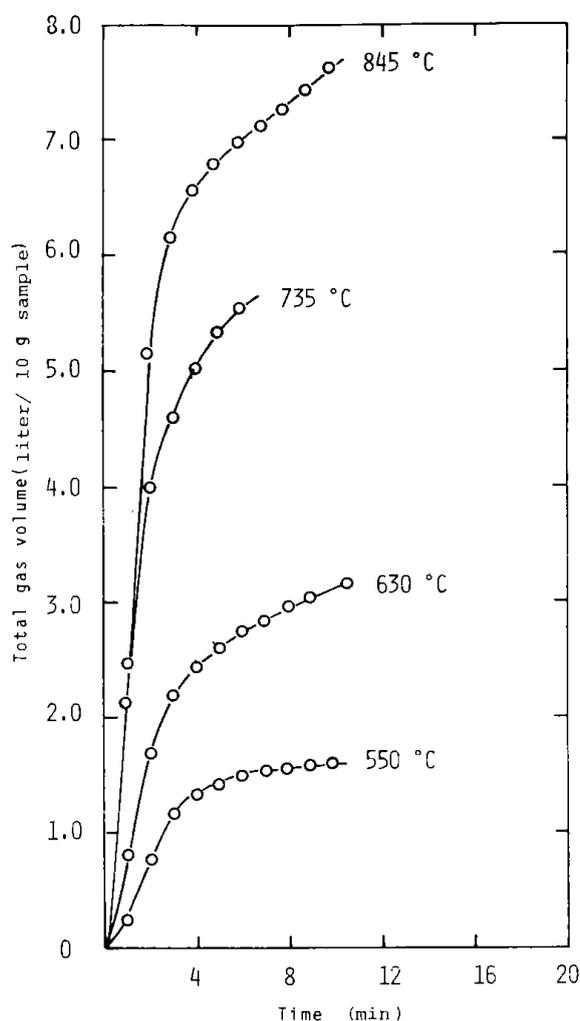


Fig. 2 Relationship between total gas volume and reaction time of cassava bagasse gasification.

Tables 2 and 3 show temperature of the fluidized particle bed, top of the reactor, ribbon heater, oil bath, and furnace; steam velocity;

and the amount of gas produced in some experiments.

Fig. 2 and 3 indicate the relationship between reaction time and the amount of gas produced using 10 g of cassava bagasse. Fig. 2 shows the accumulated amount of gas produced, and Fig. 3 shows the amount of gas produced per minute. A large volume of gas evolved shortly after the material was charged. The volume of the gas and the duration of gas evolution increased in proportion to the temperature. At the temperatures tested, more than 80% of the gas was produced within three minutes.

Fig. 4 shows the relationship between temperature and amount of gas produced. The relationship is represented by a straight line, and gas yields of 1 liter/g at 900°C and about 0.2 liter/g at 550°C could be generated.

3.3 Amount of Produced CH₄, CO, H₂, and CO₂ gas

Fig. 5 shows the relationship between the temperature of the fluidized bed and the amount of methane, CO, H₂ and CO₂ gas produced per gram of material. The amounts of the gases produced from 1 gram of cassava bagasse increased proportional to the temperature; 0.06–0.15 liter CH₄, 0.13–0.36 liter CO, 0.02–0.6 liter H₂, and 0.1–0.34 liter CO₂. More than 60% of the gas produced was combustible, CH₄, CO, and H₂. Fig. 6 shows the relationship between steam velocities of 3.4–7.6 cm/sec and concen-

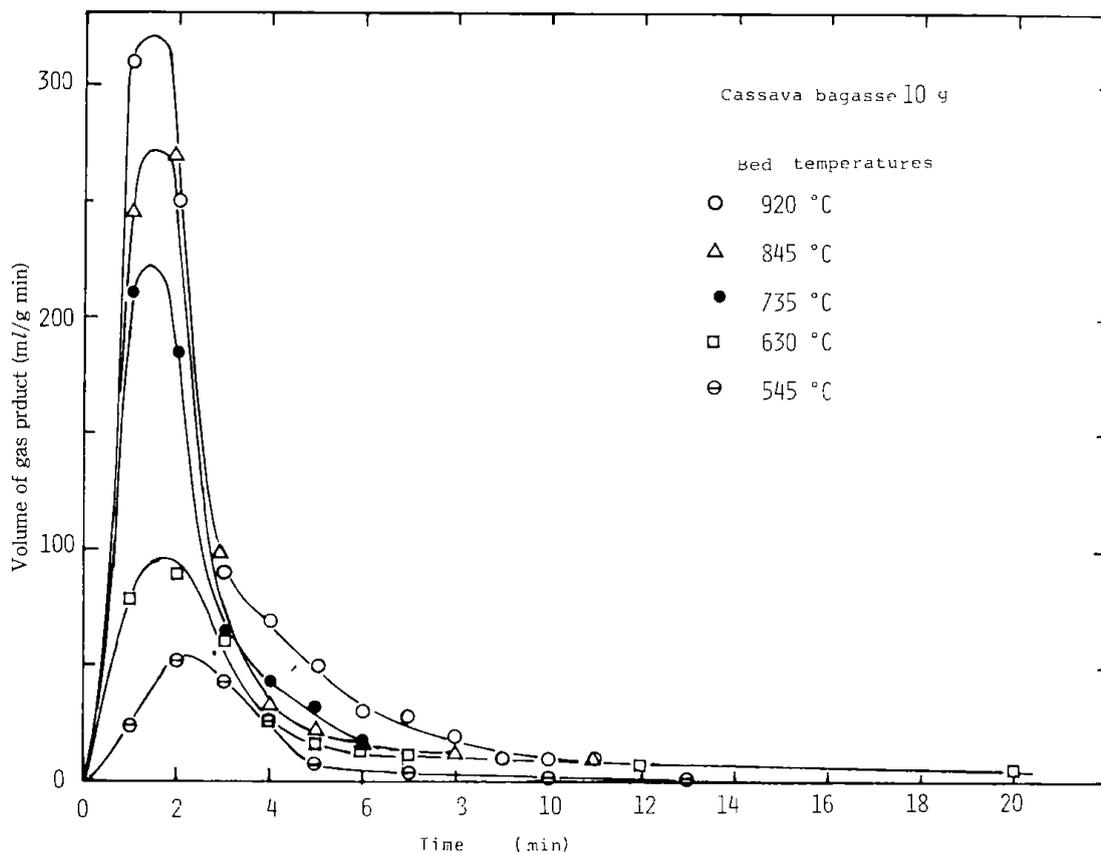


Fig. 3 Relationship between rate of gas production and reaction time of cassava bagasse gasification.

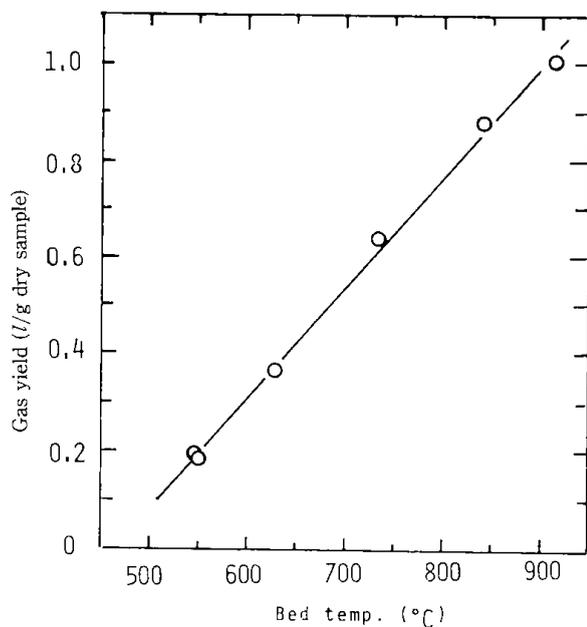


Fig. 4 Relationship between bed temperature and product gas yield from dry cassava bagasse.

Note: U steam : 4.6-6.7 (cm/sec).

tration (vol%) of the component gases at 850°C. There was no significant effect of the steam rate on the concentration of CH_4 and H_2 , being nearly stable concentrations of 16 and 5 vol%, respectively. The concentration of CO increased from 32 to 36 vol%. This may be because at low steam velocity, part of generated CO is oxidized to CO_2 when CO stays longer in the reactor, in which case the amount of CO_2 increases.

3.4 Component and Calorific Value of Produced Gas

Table 4 shows the concentration (vol %) of hydrogen, methane, carbon monoxide, carbon dioxide, and unknown gases in the gas produced and the calorific values calculated from the components of combustible hydrogen, methane, and carbon monoxide. The calorific values were calculated on the basis of the proportion of the components, with the maximum calorific values for H_2 , 3052 kcal/ Nm^3 ; CH_4 , 9527 kcal/

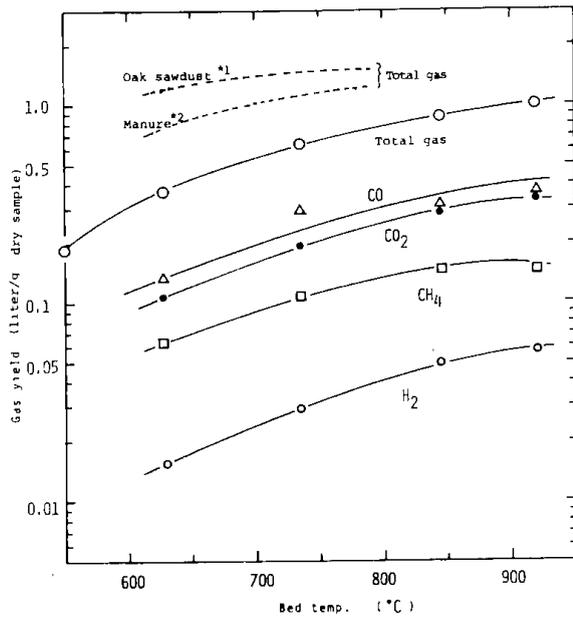


Fig. 5 Relationship between bed temperature and product gas yield from dry cassava bagasse.

Notes: Beck and others.

*1: Ind Engr Chem Process Des Dev, 19, 312 (1980)

*2: Ibid., 18, 328 (1979)

Nm³; and CO, 3034 kcal/Nm³. The concentration of H₂ is 4-6 vol%; CH₄, 15-17 vol%; and CO, 36-45 vol%, and the total amount of calories produced is 2690-3130 kcal/Nm³. The concentration of unknown gases was estimated from the concentration of the already known gases subtracted from 100%. The 3-14% unknown gases includes C₂-C₃ hydrocarbons and a slight amount of O₂. The corresponding calories of the unknown gases were not used in the calculation of the total calorific value of the gas produced. However when used, the total calorific values would be slightly higher than the values indicated in Table 4. About one-third of the gas is incombustible CO₂, and it can

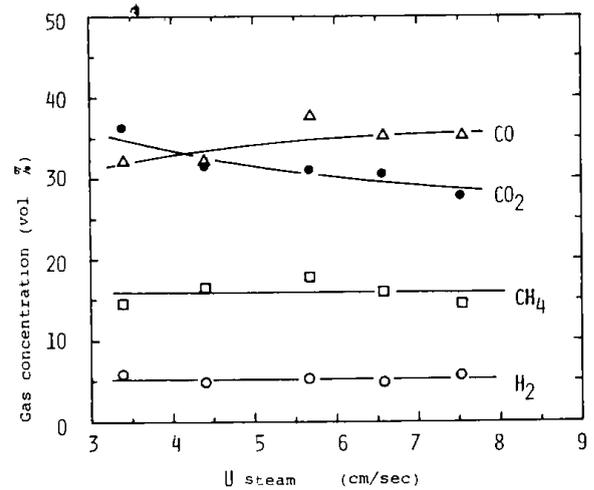


Fig. 6 Relationship between steam velocity (U_{steam}) and gas concentration of cassava bagasse.

Note: Bed temp.: 850°C

be removed easily by an alkali solution or ethanolamine. There fore, when the CO₂ is removed by refining the gas, calories produced will increase by 30%.

3.5 Combustion Test

Combustion tests for various kinds of gases produced from cassava bagasse, sawdust, coir dust from coconut husk fiber, and similar materials were conducted. All of the gases were combustible when triggered with a match. Cassava bagasse and coir dust exhibited similar red flames with little smoke. The flame of the gas from sawdust was bluish with less smoke.

4. CONCLUSION

At NIST, a gasification experiment with cassava bagasse, an industrial refuse in the Philippines, was conducted with steam. It was confirmed that 60% combustible gas, H₂, CH₄,

Table 4. Gas analysis data of cassava bagasse.

Experimental run number	Bed temp. (°C)	Gas concentration (%)					Calorific value (kcal/Nm ³)
		H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	Unknown	
23	630	4.2	17.2	36.0	28.8	13.8	2,859
24	735	4.5	16.6	46.5	29.9	2.5	3,128
26	845	5.6	16.7	39.0	35.0	5.7	2,945
28	920	5.7	14.8	36.8	33.7	9.4	2,685

and CO can be produced easily and that the gas could generate about 3000 kcal/Nm³. The result of the ignition test was favorable, and the gas was found promising as a household fuel. For future practical purposes, successive gasification without external heating is essential.

For this purpose, it is essential to burn a part of the material to use the heat for the gasification and evaluation of the produced gas as a fuel. Studies to establish a more economical gasification method which would be indispensable for practical purposes will be conducted.

有機系廃棄物の油化*¹

セルロースの水素分解

広沢 邦男, 森田 幹雄

Converting of Organic Wastes into Oil and Gas*¹ Hydrocracking of Cellulose

Kunio HIROSAWA and Mikio MORITA

SYNOPSIS: In an attempt to convert urban organic wastes to gas and oil, hydrocracking of cellulose as a model substance was studied, using a batch autoclave, to determine the active catalyst and to elucidate the effects of reaction conditions on the hydrocracking and properties of hydrocracked products. As the results, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NiO}$ (1 : 2) mixed catalyst was found to be most active for the hydrocracking, among metal oxides and metal chloride tested, under the presence of the same amount of water as that of the sample. In the presence of this mixed catalyst and water, cellulose was hydrocracked effectively to gas and oils above the temperature of 250 °C at the initial hydrogen pressure of 50 kg/cm². The conversion into ethanol-solubles of cellulose was nearly 100 wt% at 350°C for 3 hrs. under the initial hydrogen pressure of 50 kg/cm². As the hydrocracked products, 27 wt% of gaseous product and about 30 wt% of oily products, which were composed of water-soluble components and water-insoluble components, were obtained. The gaseous product consisted of CH_4 (49.9 mol%), C_2H_6 (2.8 mol%), C_3H_8 (3.1 mol%), C_4H_{10} (2.1 mol%), CO (9.8 mol%) and CO_2 (32.0 mol%) and the heat of combustion was about 9,000 Kcal/Nm³. The water-soluble components were confirmed to be acetone, acetaldehyde, ethanol, propanol, propion aldehyde, methyl ethyl ether, cyclopentanone, butanol, cyclohexanone and cyclopentanol.

The water-insoluble oily products were found to be composed with a number of components and its combustion heat was about 7,000 kcal/kg.

1. 緒言

我々が日常排出する都市系廃棄物は、埋立、燃焼処理されているのが大部分である。しかし、その品別組成をみると、排出する都市の性格や景気の動向、季節によって異なるものの、可燃分が75~90%近くにも達し、その60~70%は紙類、厨芥類、草木類等のセルロース系物質や炭水化物類で占められていて、年々、排出量の増加とともに、その割合も増加する傾向にある¹⁾。これらは廃棄物といえども貴重な有機系資源であり、特に資源の乏しい我が国では再利用可能な物質の回収が重要視さ

れ、このための開発研究が種々行われている^{2~4)}。

更に最近の石油供給不足や資源保護主義の台頭によるエネルギー危機から都市系有機廃棄物を液体燃料や高カロリーガスに転化して利用しようとする試みが活発となった。このような目的での水素分化解法に関するものとしては、水酸化ニッケルを触媒とした α -セルロースや紙の接触水素化分解の研究⁵⁾、一酸化炭素と水による都市系廃棄物の分解の研究⁶⁾などがみられる。また、石油の供給の乏しかった時代や廃棄物処理が問題視される以前にも、セルロースや木材などから油やガスを得ようとする研究が数多く行われている⁷⁾。

このように増加し続ける廃棄物を一度、高カロリーのガスや油に転化し、需要に応じた供給が可能となれば、資源の有効利用に役立つと考えられる。

著者らは、プラスチック廃棄物処理の基礎研究として、その構造特性を活用して再利用可能な物質の回収を主として水素化分解法によって検討してきた⁸⁻¹²⁾。これらの結果を参考にしながら、同様な視点から都市系廃棄物中のセルロース系物質を油やガスへ転化するための基礎的知見を得ることを目的にして、セルロース物質(木綿)の水素加圧下における接触分解を試みた。本報告では、このときの活性な触媒の探索ならびに転化率や生成物の分布に与える反応諸条件の影響、反応生成物の性状を検討した結果を述べる¹³⁾。

2. 実験

2.1 試料, 試薬

実験に用いた試料は市販ガーゼであり、これを真空乾燥器にて110°Cの温度で2時間乾燥し、ハサミで細かく裁断して使用した。触媒として用いた金属酸化物、塩化物は以下の純度の市販品をそのまま用いた。

酸化マグネシウム, 塩化亜鉛, 炭酸ナトリウム; 特級品。

水酸化ナトリウム, 塩化ニッケル, 酸化亜鉛; 一級品

塩化マグネシウム, 塩化第二鉄, 酸化タングステン; 無水物一級品

塩化カルシウム; 測定用試薬

塩化ナトリウム; JIS 標準試薬

酸化ニッケル, 水酸化カルシウム, 酸化第一鉄; 一般化学用

2.2 反応装置

反応装置には日東高圧製 300 ml ハステロイ C 製電磁誘導攪拌式オートクレーブを用いた。攪拌翼はプロペラー型である。

2.3 実験方法と反応率の算出法

オートクレーブ中に試薬 10 g と所定量の触媒, 水, 水素を詰めた後, 4°C/min の昇温速度で反応温度まで昇温し, 所定の反応時間反応を行った。反応温度はオートクレーブ中央部の温度を CA 熱電対で測定し, ±5°C の温度制御をした。また, 攪拌は反応温度200°Cに昇温した時点で開始し, 700 r. p. m. の回転数で攪拌しながら反応を行った。

反応終了後, ただちに攪拌を止め, 加熱炉をとりはずし, オートクレーブを室温まで空冷したのち, ガスは全量捕集した。液状生成物はスポイトで取り出し分析試料とした。

残渣, 触媒はオートクレーブ中からかき出して No. 5A 円筒ろ紙に移し, ソックスレー抽出器を用いてエタノールで洗浄して, 未反応物や付着した反応生成物を除去し, その不溶分量から反応率を算出した。

エタノール可溶分への転化率を全反応量として, ガス生成量, ガス組成, 水素消費量などの値の変化から水素化分解反応を考察した。

2.4 分析方法

生成ガス組成の分析は大倉電機(株)製701型ガスクロマトグラフを用いて行った。C₁~C₉炭化水素ガスの分析は, 3%スクワランカラム 5 m を用いて室温で分離し, FID にて検知した。また, 水素, メタン, 一酸化炭素, 二酸化炭素は活性炭カラム 1.5 m を用いて80°Cで分離し, TCD にて検知した。ガス組成は, メタンを基準として FID と TCD の分析結果から求めたものであり, その結果と反応終了後のガス量からガス生成率と水素消費量を算出した。

液体生成物は, 水溶性物質および非水溶性油状物質(水より軽いものと重いものに分離)から成る。これら水溶性物質と水より軽い油状物質は GC-MS と GC を用い, その成分を調べた。水溶性物質はカーボワックス 3 m カラムを用い80°Cで分離し, 非水溶性の水に浮く油状物質は, シリコン DC550, 5 m カラムを用いて120°Cで分離した。

3. 結果と考察

3.1 触媒の探索

まずはじめに, ガーゼを収率よく油やガスに水素化分解するための活性な触媒を探索した。

数種類の金属酸化物, 塩化物を用いて, 反応温度400°C, 反応時間5時間, 水素初圧 50 kg/cm², 試料 10 g, 触媒 5 g の反応条件下で水素化分解反応を行い活性を比較した。その結果を Table 1 に示す。表中, Ex. No. 1 は無触媒下, オートクレーブ中でセルロースを熱分解しただけの結果であり, Ex. No. 2 は同様に無触媒下で水 10 g を加え, 水素初圧 50 kg/cm² の条件下での結果である。未反応量と炭化量の総和を示すエタノール不溶分量で活性を比較すると無触媒下では32%, 水を加えた場

Table 1 Comparison of catalytic activities

Reaction condition : Temp. 400°C, H ₂ initial press. 50 kg/cm ² , Time 5 hr.												
Sample : Catalyst (: H ₂ O)=10g : 5g (: 10g)												
Ex. NO	Catalyst	H ₂ consumed (g/g)	Ethanol insolubles (wt %)	Gas produced (wt %)	Gas constituent (mol %)							
					CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO	CO ₂	H ₂
1	None (no H ₂)	—	32.0	30.4	12.8	2.6	0.8	0.1	0.1	9.9	58.9	14.8
2	" +H ₂ O	0.009	22.3	27.4	11.9	6.9	4.1	2.4	0.6	13.9	60.2	
3	NaOH	0.013	11.7	34.6	31.4	25.9	15.7	3.0		20.0	4.1	
4	" +H ₂ O	0.025	Trace	10.0	24.9	11.8	9.4	4.1	0.7	4.9	44.1	
5	NaCl	0.013	25.0	10.8	33.7	31.6	16.0	9.3		4.9	4.5	
6	" +H ₂ O	0.016	23.6	35.7	14.1	6.7	4.6	2.0	0.4	7.6	64.5	
7	MgO +H ₂ O	0.018	12.6	20.2	21.1	20.0	14.5	8.5	2.3	11.2	22.5	
8	MgCl ₂	0.008	38.2	32.9	17.5	9.4	6.7	4.7	1.0	6.7	54.0	
9	" +H ₂ O	0.019	19.5	25.5	18.0	10.6	5.5	3.5	0.8	7.8	53.8	
10	Ca (OH) ₂	0.017	23.6	23.8	7.2	5.1	2.6	1.7	0.3	10.7	72.2	
11	" +H ₂ O	0.048	14.6	73.2	2.6	19.3	23.5	21.3	4.6	1.1	27.8	
12	CaCl ₂	0.036	26.6	3.2	60.3	21.2	10.5	2.4			5.6	
13	" +H ₂ O	0.018	29.1	17.0	28.1	9.1	6.1	2.3	0.7	3.0	50.6	
14	ZnO	0.008	45.6	20.9	24.1	24.8	24.4	19.0		7.0	0.8	
15	" +H ₂ O	0.022	0.1	29.9	9.1	6.6	5.4	3.5	0.8	5.9	66.9	
16	ZnCl ₂	0.050	4.7	61.8	12.5	12.8	14.7	21.1	5.3	19.9	13.6	
17	" +H ₂ O	0.037	6.1	55.3	11.3	10.8	11.2	23.4	9.2	7.2	26.9	
18	NiO	0.083	?	37.5	57.6	5.5	10.2	9.6	5.8	7.4	3.8	
19	" +H ₂ O	0.080	16.4	14.3	86.5	5.3	4.6	3.0	0.5	Trace		
20	NiCl ₂ +H ₂ O	0.023	35.1	?	33.1	8.6	5.9	7.2	0.8	4.1	40.3	
21	FeO +H ₂ O	0.029	19.2	28.2	11.1	6.4	4.4	2.0	0.6		75.6	
22	FeCl ₃	0.035	38.6	17.6	33.6	17.6	10.2	7.4	1.9	12.6	16.8	
23	" +H ₂ O	0.068	43.7	16.3	16.8	17.5	4.7	3.8	0.9	9.8	44.7	
24	WO ₃ +H ₂ O	0.033	10.3	31.8	15.6	12.8	8.6	8.5	2.7		51.7	

合で22%のエタノール不溶分があり、更に水の存在下における分解反応では、水酸化ナトリウム触媒では、ほぼ0、酸化マグネシウムで12.6%、水酸化カルシウムで14.6%、酸化亜鉛で0.1%、塩化亜鉛で6.1%、酸化ニッケルで16.4%、酸化タングステンで10.3%であり、これらの金属酸化物、塩化物のなかで、エタノール不溶分量の最も少ない水酸化ナトリウムが分解触媒として好ましいことがわかった。また、生成ガス組成では、酸化ニッケル触媒の場合にはメタンが主成分となっているが、この場合と二、三の例を除く他の触媒の場合には、二酸化炭素と一酸化炭素が主成分であった。水酸化ナトリウムの場合にも二酸化炭素が主成分であるので、水酸化ナトリウムは炭酸塩の形で作用しているものと考えられる。このことから水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウム触媒の活性の比較を行った。結果を Table 2 に示し、炭酸ナトリウム・酸化ニッケルとの混合触媒の活性についても

同時に示した。

反応温度300°C、反応時間5時間、水素初圧50 kg/cm²の実験条件下では、エタノール不溶分の割合が水酸化ナトリウムで4.6%、炭酸ナトリウムで1.4%、酸化ニッケルで20.2%であり、炭酸ナトリウムが水酸化ナトリウムよりわずかによいことがわかる。また、炭酸ナトリウム・酸化ニッケル混合触媒では、ほぼ100%が反応し、炭酸ナトリウムだけの場合よりも更に効果的であることが分かった。

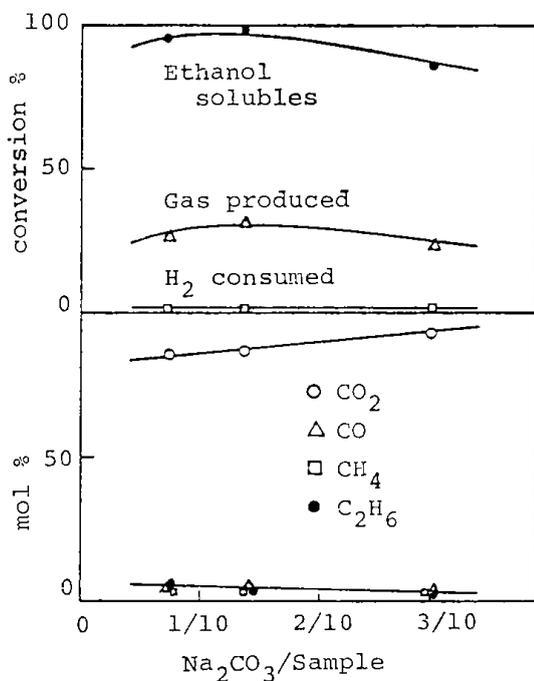
水素消費量は酸化ニッケル触媒を用いると顕著に増加し、炭化水素ガス、特にメタンが増加している結果と一致している。また、混合触媒としては、酸化ニッケル、酸化第一鉄、酸化亜鉛を添加した場合についてもその活性を比較した。エタノール不溶分量には優位的な差はないが、酸化ニッケル添加触媒で多少好ましい結果が得られたこと、生成ガス中にメタンの割合が圧倒的に多くなって

Table 2 Comparison of catalytic activities

Catalyst	NaOH	Na ₂ CO ₃	NiO	Na ₂ CO ₃ -NiO	Na ₂ CO ₃ -FeO	Na ₂ CO ₃ -ZnO	Na ₂ CO ₃ -NiO	
React. temp. (°C)	300	300	300	300	350	350	350	
React. time (hr)	5	5	5	5	3	3	3	
Sample wt. (g)	10.05	10.46	9.93	10.65	10.15	10.00	9.99	
H ₂ O (g)	10	10	10	10	10	10	10	
H ₂ added* (g)	1.28	1.28	1.28	1.28	1.28	1.28	1.28	
H ₂ consumed (g)	0.27	0.13	0.47	0.35	0.07	0.05	0.55	
Gas produced (g)	2.78	3.26	1.13	2.64	3.08	2.97	2.63	
H ₂ O+Ethanol solubles (g)	7.08	7.19	7.25	8.36	6.73	6.84	7.25	
Ethanol insolubles (g)	0.46	0.14	2.02	0	0.41	0.24	0.16	
Gas constituent (mol %)	CO	4.3	6.6	Trace	3.9	9.3	6.7	9.8
	CO ₂	86.4	86.4	26.9	53.0	83.3	83.2	32.0
	CH ₄	4.9	3.3	69.2	40.0	4.2	4.7	49.9
	C ₂ H ₆	1.8	1.9	1.3	1.4	1.7	2.6	2.8
	C ₃ H ₈	1.4	0.9	1.2	0.9	1.0	1.6	3.1
	C ₄ H ₁₀	1.0	0.4	1.1	0.4	1.5	0.9	2.1
	C ₅ H ₁₂	0.2	0.6	0.4	0.4	Trace	0.2	Trace

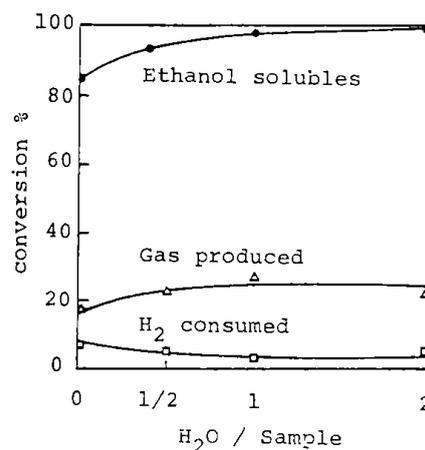
* : H₂ initial press. 50 kg/cm²

いることから、生成油中の酸素の割合が少なくなっていると推定される。これらのことから炭酸ナトリウム・酸化ニッケル混合触媒がセルロースを高カロリーの油やガスにするための適切な触媒で



React. condition : Temp. 300°C, Time 5 hr.
H₂ initial press. 50 Kg/cm₂
Sample 10 g, H₂O 10 g

Fig. 1 Influence of amount of Na₂CO₃ catalyst



React. condition
Temp. 350 °C, Time 3 hr.
H₂ initial press. 50 Kg/cm²
Na₂CO₃ : NiO = 1 g : 2 g

Fig. 2 Influence of amount of H₂O

であると判断された。それゆえ、この触媒を用いて以下の水素化分解反応条件を検討した。

3.2 触媒量の影響

Fig. 1 は反応温度300°C, 反応時間5時間, 水素初圧 50 kg/cm², 試料 10 g に水 10 g を加えた反応条件下で炭酸ナトリウム触媒量の影響を調べた結果である。

試料 10 g に、炭酸ナトリウム 1 g の割合で加えた場合にエタノール可溶分量が最も多くなってお

(48)

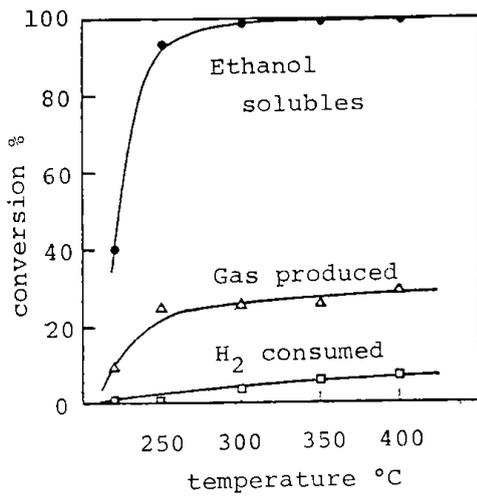
り、セルロースが最も多く分解されたことを示し、この量が触媒量として最も適量であることが分かった。ガス生成量もエタノール不溶分量と同様に炭酸ナトリウム 1g 使用時に最も多く生成した。生成ガス組成では二酸化炭素が主成分であり、使用量を増すと増加する傾向を示した。

また、混合触媒の一方である酸化ニッケル量の影響を調べたところ、炭酸ナトリウム 1g に対し、酸化ニッケルの添加量を変えてゆくと、酸化ニッケル量が多い場合には水素消費量が増加し、生成物は水素に富む傾向が観察された(特にメタン量の増加)。しかし、エタノール可溶分への分解率は酸化ニッケル 2g 以上では変化がみられないことから、炭酸ナトリウム：酸化ニッケル=1g：2g が適量であると判断された。

以後、この混合割合の触媒を用いて水素化分解反応条件を検討した。

3.3 添加水量の影響

Fig. 2 は、ナトリウム：酸化ニッケル=1g：2g、反応温度 350°C、反応時間 3 時間、水素初圧 50 kg/cm² の反応条件下で添加水量の効果を調べた結果である。試料に水を加えてゆくと分解率は高くなり、試料重量と同量以上の水を添加したとき、無添加の場合より 10 数パーセント分解率が高くなり、セルロースの分解反応が促進されたことが分かる。ガス生成量は、試料重量/添加水量=1、付近ま



React. condition
 Time 5 hr. , Sample 10 g
 H_2 initial press. 50 Kg/cm²
 Na_2CO_3 : NiO = 1 g : 2 g
 H_2O 10 g

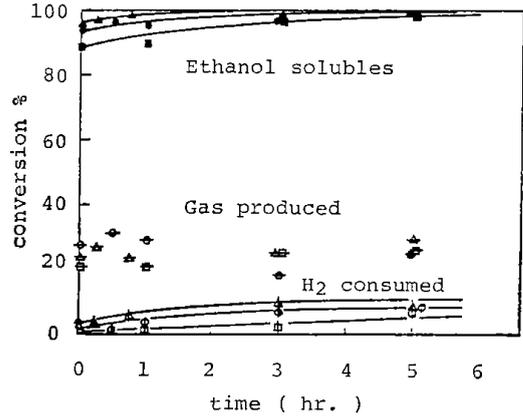
Fig. 3 Influence of reaction temperature

で増加する傾向を示すが、それ以上加えても変化しない。また、水素消費量は水を添加しない場合に最も多く、水を加えてゆくと減少し、試料重量と等量以上では顕著な変化がなかった。

以上のことから以後の実験では、試料と同重量の水を添加して実験を行った。

3.4 反応温度の影響

Fig. 3 に炭酸ナトリウム：酸化ニッケル=1g：



React. condition
 H_2 initial press. 50 Kg/cm²
 Sample 10 g , H_2O 10 g
 Na_2CO_3 : NiO = 1 g : 2 g
 ○ 400 °C , △ 350 °C , □ 300 °C

Fig. 4 Change of ethanol-solubles, gas produced and H_2 consumed with reaction time

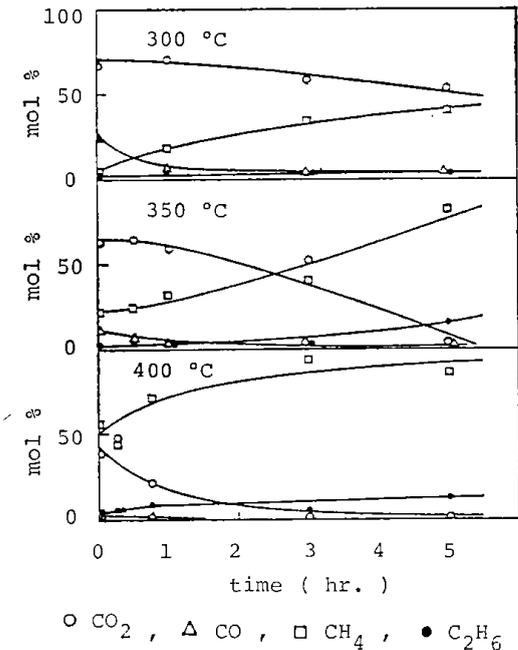


Fig. 5 Change of gas components with reaction time

2 g, 試料 10 g, 水 10 g, 水素初圧 50 kg/cm², 反応時間 5 時間の反応条件下で反応温度の影響を調べた結果を示す。セルロースの水素化分解反応は 200°C 付近から始まり, 220°C では 40%, 250°C で 90%, 300°C ではほぼ 100% 分解した。ガス生成量は反応温度 250°C で約 25% と急激に増加し, この温度以上では反応温度の上昇に伴ってわずかに増加する傾向を示した。しかし, ガス組成はメタンに富むようになり, このために水素消費量も反応温度

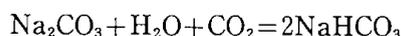
が高い場合ほど増す傾向を示した。

上記のような反応条件下においては, 急激に分解反応が進行する 250°C 以上の温度が反応温度として適当であると考えられる。

3.5 反応時間の影響

Fig. 4 に反応温度 300°C, 350°C, 400°C の各反応温度で反応時間を変えて, 反応率の変化を調べた結果を示す。反応温度 300°C の場合には反応時間 0, すなわち, オートクレーブの昇降温過程において試料の 88% が反応してしまい, 100% 反応させるには 5 時間以上の反応時間を必要とし, また, 350°C では約 5 時間, 400°C では 3 時間以上の反応時間を必要とした。

水素消費量は, 反応温度, 時間による分解反応の進行とともに増加する傾向にあるが, ガス生成量は 20~30% の範囲でふらつき, 反応温度や反応時間による明確な傾向はみられない。しかし, Fig. 4 と同条件下における生成ガス組成の変化をみると, Fig. 5 に示すように, いずれの反応温度の場合にも, 二酸化炭素, 一酸化炭素は, 反応時間の増加とともに減少しているのに対し, メタン, エタンなどの炭化水素ガス類は増加しており, ガス生成量は増加するはずである。しかし, 生成量が反応温度や時間によって変化がないのは,



の反応が起っているものと考えられる。

3.6 水素化分解生成物の性状

Table 3 には, セルロースを炭酸ナトリウム:酸化ニッケル=1 g:2 g の混合触媒を用い, 水 10 g を加え反応温度 350°C, 反応時間 3 時間, 水素初圧 50 kg/cm² の反応条件下で水素化分解したときの結果と生成物の性状を一例として示した。

この場合, 反応率(エタノール可溶分)は約 100%, ガス生成量 27%, 油状生成物の収率は, 非水溶性の重質油と水溶性の軽質油あわせて約 30%, 水素消費量は, 試料重量に対して約 5% であった。生成ガスの性状は二酸化炭素, 一酸化炭素とメタン, エタン, プロパン, ブタンなどの飽和炭化水素ガスから成り, そのうち約 50% はメタンで占められており, これら生成ガスの発熱量は約 9,000 kcal/Nm³ と計算される。また, 生成した非水溶性の油状物の元素組成は, 炭素 83.4%, 水素 9.1%, 酸素 7.5% であり, 実験式は C_{14.8}H_{19.4}O で表わすことができる。GPC によるこれら重質油の分子量分布¹⁴⁾ は, Fig. 6 に示すように比較的 low molecular weight のものから

Table 3 An example of a hydrocracking result of cellulose

React. condition	
React. temp. :	350°C
React. time :	3 hr.
H ₂ initial press. :	50 kg/cm ²
Catalyst :	Na ₂ CO ₃ : NiO = 1 (g) : 2 (g)
Sample :	10 (g), H ₂ O : 10 (g)
Result	
Conversion	99.9% (of sample wt.)
H ₂ consumed	5.5%
Gas produced	27.3%
Oil recovered	27.3% (heavy oil) 2~4% (light oil)
Gas component	
(mol %)	CH ₄ 49.9, C ₂ H ₆ 2.8, C ₃ H ₈ 3.1, C ₄ H ₁₀ 2.1, CO 9.8, CO ₂ 32.0
Combustion heat :	9000 kcal/Nm ³
Properties of oil	
Elemental analysis of heavy oil	
C :	83.4%
H :	9.1% H/C=1.31
O :	7.5% (diff.) O/C=0.07
C _{14.8} H _{19.4} O	
Combustion heat :	7000 kcal/kg

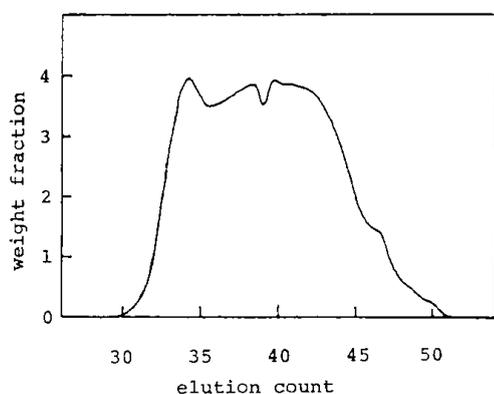


Fig. 6 A GPC curve of water insoluble heavy oils produced at 350°C for 3 hrs.

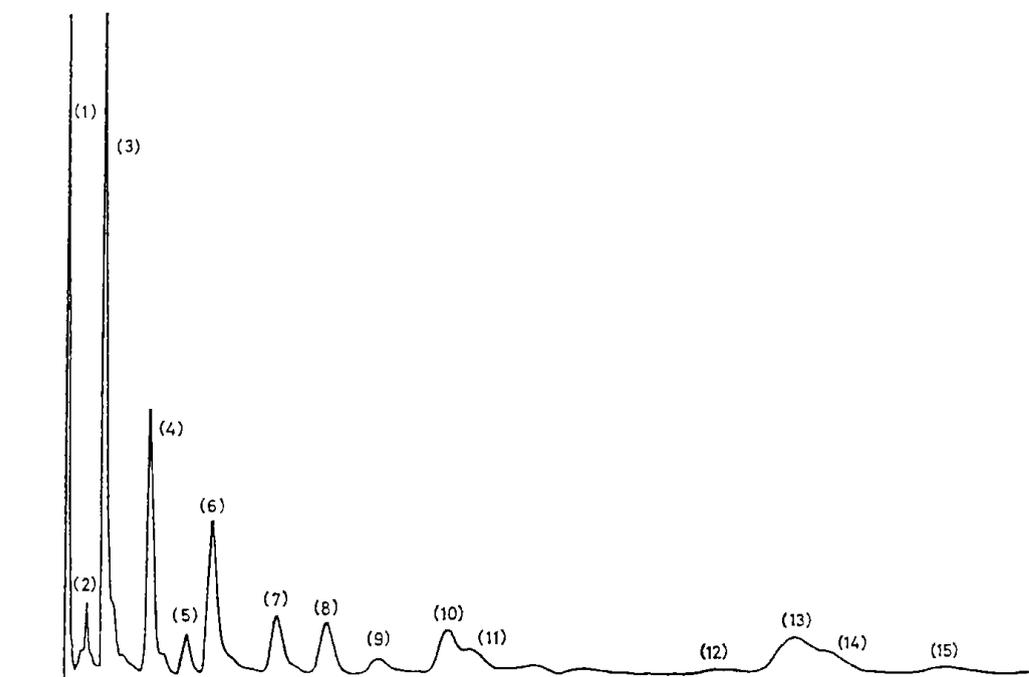
(50)

5,000以上の分子量を有するものまでと広範囲な分布をもつ化合物群から成っていることが明らかとなり、その重量平均分子量は500程度であることがわかった。この非水溶性油状物質の発熱量は約7,000 kcal/kgと計算された。

これら油状物の性状は、反応温度、反応水素圧力が高い場合ほど酸素含量が少なく、軽質化し、生成油の色は、暗褐色から明るい褐色に変化することが見かけ上観察された。

Fig. 7に水溶性物質のガスクロマトグラムを示す。これら軽質油中には、アセトン、アセトアルデヒド、エタノール、プロピルアルコール、プロピ

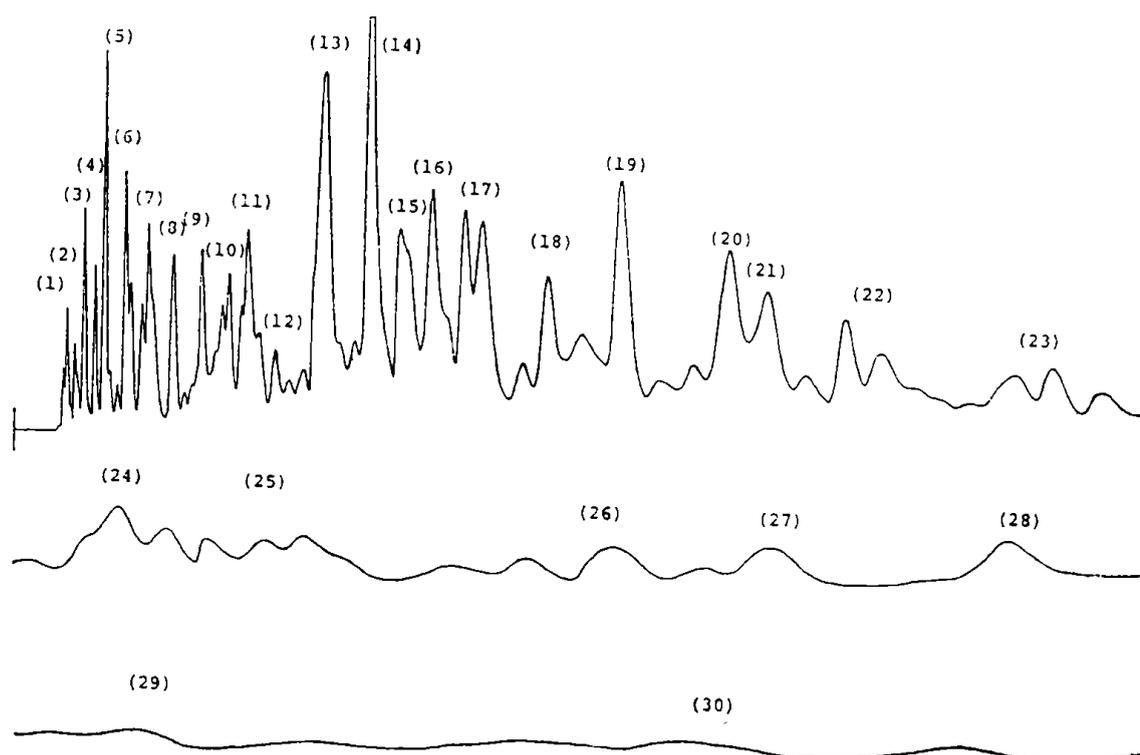
ルアルデヒド、エチルエーテル、シクロペンタン、ブチルアルコール、シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどが含まれていることを確認した。また、水に浮く油状物質のガスクロマトグラムをFig. 8に示す。多成分から成る油であることが分かる。GC-MSの測定結果からアルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル、炭化水素類が含まれていることが考えられるが、おのおのの成分についてはマススペクトを判読できないものが多く、ピーク(8)以後の成分については質量数に便宜的に分子式をあてはめたものであり、今後の検討を要する。



Column ; Carbowax 3 m, 80°C , F.I.D.

Peak number	Mass number	Compound	Peak number	Mass number	Compound
1	58	(CH ₃) ₂ CO	9	-	unknown
2	44	CH ₃ CHO	10	74	n-C ₄ H ₉ OH
3	46	C ₂ H ₅ OH	11	98	C ₆ H ₁₀ O
4	60	iso-C ₃ H ₇ OH	12	-	unknown
5	72	C ₃ H ₇ CHO	13	86	C ₅ H ₉ OH
6	60	C ₃ H ₇ OH	14	-	unknown
7	60	C ₂ H ₅ OCH ₃	15	-	unknown
8	84	C ₅ H ₈ O			

Fig. 7 A gas chromatogram of water soluble components contained in hydrocracking liquid products at 350°C for 3 hrs.



Column : Silicon DC 550 , 5 m , 120 °C , F.I.D.

Peak number	Mass number	Compound	Peak number	Mass number	Compound
1	44,58	CH ₃ CHO, C ₂ H ₅ CHO	16	112	C ₈ H ₁₆ ?
2	58	(CH ₃) ₂ CO	17	112,124	C ₈ H ₁₆ ?, C ₉ H ₁₆ ?
3	60	C ₃ H ₇ OH	18	110,128	C ₈ H ₁₄ ?, C ₈ H ₁₆ O?
4	72	C ₃ H ₇ CHO	19	112,120	C ₈ H ₁₆ ?, C ₉ H ₁₂ ?
5	74	C ₃ H ₆ (OH) ₂ ?	20	126	C ₉ H ₁₈ ?
6	74	C ₄ H ₉ OH	21	126	C ₉ H ₁₈ ?
7	86,96	C ₄ H ₉ CHO, C ₅ H ₄ O ₂ ?	22	98,126	C ₇ H ₁₄ ?, C ₉ H ₁₈ ?
8	70,96	C ₅ H ₁₀ ?, C ₅ H ₄ O ₂ ?		134	C ₁₀ H ₁₄ ?
9	—	—	23	120,134	C ₉ H ₁₂ ?, C ₁₀ H ₁₄ ?
10	100,110	C ₆ H ₁₁ OH, C ₈ H ₁₄ ?	24	-	-
11	92	C ₆ H ₅ CH ₃ ?	25	124,140	C ₉ H ₁₆ ?, C ₁₀ H ₂₀ ?
12	84,110	C ₆ H ₁₂ ?, C ₈ H ₁₄ ?	26	132,140	C ₁₀ H ₁₂ ?, C ₁₀ H ₂₀ ?
13	82,96	C ₆ H ₁₀ ?, C ₇ H ₁₂ ?	27	136	C ₁₀ H ₁₆ ?
	110	C ₇ H ₁₀ O?	28	138	C ₁₀ H ₁₈ ?
14	122	C ₇ H ₉ CHO?	29	146	C ₁₁ H ₁₆ ?
15	—	—	30	150	

Fig. 8 A gas chromatogram of water insoluble components contained in hydrocracking liquid products at 350°C for 3 hrs.

(52)

4. ま と め

セルロースを水素化分解し、高カロリーのガスと油に転化するための触媒として、炭酸ナトリウム・酸化ニッケルの混合触媒が試験した金属酸化物、塩化物のなかで最も効果的な触媒活性を示すことが確認された。

この触媒下では、多量の水の存在がセルロースの水素化分解を促進することも明らかとなり、炭酸ナトリウムの作用によりセルロースが加水分解されて低分子物質にまず転化し、この低分子物質が酸化ニッケルの作用により水素化されて、水素

に富むガスや油状物質に転化するものと推測された。

水素圧は初圧 50 kg/cm²でセルロースが効果的にガスと油に水素化分解され、反応温度は250°C以上が適当である。生成した油は炭素、水素、酸素から成り、反応温度300°C以上で得られる油は、酸素含量が少なく、高発熱量を示した。

おわりに、本研究を進めるに際して、種々御助力をいただいた廃棄物工学研究所所長(前北海道工業開発試験所第3部長)三井茂夫氏に対して感謝いたします。

文 献

- 1) 吉田邦夫, 西崎寛樹, 熱管理と公害, 28, No.9 ~No.11 (1976)
- 2) 科技厅資源調査所編, “廃棄物の回収・利用・処理の最適システムの設計に関する調査”, 資料第16号 (1971)
- 3) 北海道工業開発試験所報告, 第15号 (1977)
- 4) 同 上 第17号 (1978)
- 5) D. V. Gupta, K. L. Kranish. and A. H. Weiss, *Ind. Eng. chem., process Des. Dev.*, 15, 256 (1976)
- 6) H. R. Appell, Y. C. Fu, S. Friedman, P. M. Yavorsky and I. Wender, U. S. Bur. of mines, Report of Investigation 7560, (1971)
- 7) 例えば A. R. Bowen, H. G. Shatwell, and A. W. Nash, *J. Soc. Chem. Ind.*, 44, 507 (1925)
- 8) 森田幹雄, 広沢邦男, 北海道工業開発試験所報告, 第15号, p. 38 (1977)
- 9) 広沢邦男, 森田幹雄, 三井茂夫, *ibid.*, p. 79 (1977)
- 10) 森田幹雄, 中田善徳, 広沢邦男, 三井茂夫 *ibid.*, p. 90 (1977)
- 11) 森田幹雄, 広沢邦男, 北海道工業開発試験 報告, 第17号, p. 30 (1978)
- 12) 広沢邦男, 森田幹雄, *ibid.*, p. 36 (1978)
- 13) 森田幹雄, 広沢邦男, 三井茂夫, 日本化学会第33秋期年会講演予稿集 (I), p. 55 (1975)
- 14) 森田幹雄, 広沢邦男, 大内公耳, 燃協誌, 57, 765 (1978)

北海道工業開発試験所報告
第 35 号

昭和60年3月29日 発行

編集・発行 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
郵便番号 061-01
電話 011 (851) 0 1 5 1
印刷 協進印刷株式会社
札幌市東区北23条東7丁目
電話 011 (751) 3 8 6 0

**REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO**

No. 35 March 1985

Contents

—Scientific Papers—

- Biodegradation of Steam-Distilled Mint Plant
..... Shigenobu TANAKA, Hidetoshi MATSUYAMA,
Yuji YOKOTA and Kozo ISHIZAKI..... (1)
- Production of Activated Carbon from Tropical Plants I.
..... Katsuji ISHIBASHI, Kazuhiko NIKAWA, Yoshio NODA,
Hideo HOSODA and Akira IKEHATA..... (6)
- Production of Activated Carbon from Tropical Plants II.
..... Hideo HOSODA, Kazuhiko NIKAWA, Katsuji ISHIBASHI,
Yoshio NODA and Akira IKEHATA..... (15)
- Measurement of Calorific Value Containing Organic Matter with a Large
amount of Water Masakatsu MIURA and Hiroki NISHIZAKI..... (20)
- A Fundamental Study of Wood Pyrolysis
..... Masakatsu MIURA, Hiroki NISHIZAKI and Harumi KAGA..... (24)
- The Pyrolysis of Cellulosic Materials and the Analysis of Levoglucosan in the Tar
..... Masakatsu MIURA, Harumi KAGA and Hiroki NISHIZAKI..... (30)
- Gasification of Cassava Bagasse Refuse
..... Masakatsu MIURA, Kazuhiko NIKAWA, Hiroki NISHIZAKI,
Violeta P. ARIDA and NIST MEMBERS..... (37)
- Converting of Organic Wastes into Oil and Gas Hydrocracking of Cellulose
..... Kunio HIROSAWA and Mikio MORITA..... (44)
-

Published by

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