

2018A1027

BL20B2

熱分解過程にある木質バイオマス内部のリアルタイム可視化と重量変化の同時計測手法の確立

The Establishment of Simultaneous Measurement Method of Real-Time Imaging Inside of Woody Biomass and Weight Variation for Transient Pyrolysis

長谷川 和彦^a, 高橋 武彦^b, 大徳 忠史^b
Kazuhiko Hasegawa^a, Takehiko Takahashi^b, Tadafumi Daitoku^b

^a 秋田県立大学大学院 システム科学技術研究科, ^b 秋田県立大学 システム科学技術学部

^a Graduate School of Systems, Science and Technology, Akita Prefectural University,

^b Faculty of Systems, Science and Technology, Akita Prefectural University.

従来の熱分解反応に関する研究で用いられてきた熱重量測定や示差熱分析等では、時間と共に生じる化学反応の変化を評価することが困難であった。そこで本研究では、木質ペレット内部の熱分解反応機構の解明を目的とし、熱分解中の木質ペレットに対し質量および X 線透過光強度の同時計測を行い、平均質量吸収係数の導出を行った。また、木質ペレットの熱分解ガスを推定するためにガスクロマトグラフィーによる元素分析を行った。平均質量吸収係数は、650 K 付近でピークをもつことが確認された。本研究の手法を用いることで、木質ペレット内部で生じる熱分解反応を定性的に評価することを可能にした。今後、組成が既知の試料に対して同様の手法を用いることで、反応を定量的に評価することが可能であると考えられる。

キーワード： 木質バイオマス, 熱分解反応, X 線透過計測

背景と研究目的：

温室効果ガスによる地球温暖化[1]が顕在化している。現在、この温暖化の解決手段の1つとして化石燃料の代替エネルギー資源である木質バイオマスの利用が注目されている。木質系バイオマスの熱分解のメカニズムを解明することは、植物・木質を起源とする未利用バイオマスの効率的な利用（固体燃料である木質系バイオマスの直接燃焼や熱化学的なエネルギー変換）の知見を得るためにも重要である。特に先般の東日本大震災以降、未利用資源を有効に利用することを目指し技術開発が急がれている。

木質系バイオマスからエネルギーを取り出す方法として、直接燃焼と熱化学的変換がある。直接燃焼は、木質系バイオマスを直接燃焼させることによってエネルギーを取り出す方法である。また、熱化学的変換は、木質系バイオマスを熱分解、ガス化、液化したものを気体、液体燃料に変換し、エネルギーとして利用する方法である。木質バイオマスを構成している主成分は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンなどの高分子であるが、木質系バイオマスを加熱すると高分子構成成分が熱分解され液状生成物や揮発成分が生成され、残りは炭化残さ（チャーやタール）となる。これら構成成分は分解する温度帯がそれぞれ異なり、ヘミセルロースは約 450~570 K、セルロースは 510~670 K、リグニンは 550~820 K で分解する[2]。

高分子化合物の熱分解速度やその組成に関して、熱重量計測 (TG) や示差熱量計測 (DTA) が従来から用いられている。試料を加熱する過程で、雰囲気と試料が温度平衡状態とするため、試料は伝熱的にビオ数（物体内部の熱伝導に対する物体表面の熱伝達の相対的な大きさ）が非常に小さく内部の温度分布はほぼ一様ないわゆる”熱的に薄い”条件で計測されている。しかしながら、ある程度の大きさを有する固体の燃焼および熱分解現象では、固体表面への入熱によりガス化に伴う気相燃焼がおり、また固体表面から内部へ熱分解が進行するはずである。このような固体の厚方向に温度分布をもつ不均一な系において、表面への入熱量の制御により現象が変化することが詳細なメカニズムの報告は無いようである。

従来の熱分解反応に関する研究で用いられてきた熱重量測定や示差熱分析等では、時間と共に生じる化学反応の変化を評価することが困難であった[3-5]。本研究では、木質ペレット内部の熱分解反応機構の解明を目的とし、熱分解中の木質ペレットに対し質量および X 線透過光強度の同時計測を行った。ラボでは木質ペレットの組成に関して元素分析を行い SPring-8 で得られたデータを評価した。また、特殊な形状の木材試料を用意し熱分解前後の X 線 CT 像を撮影した。

実験：

透過光画像と重量変化の同時計測実験では、直径 6 mm、高さ 6 mm、質量 200 mg 程度の円柱形のペレット（株式会社さいかい産業製）を用いた。熱分解中の木質ペレットの質量計測および X 線透過光計測は、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL20B2 で行った。図 1 に、本実験で用いた実験装置の概要を示す。熱分解炉、ノズルヒータ（坂口電熱株式会社製、SD-I-1 No.800）、マイクロセラミックヒータ（坂口電熱株式会社製、MS-1, 4 枚）、試料台、ゴニオステージ、電子天びん（A&D 社製、HR-250A）、X 線照射装置、シンチレータ、CCD カメラで構成される。実験中の装置の温度は、K 型熱電対で測定する。ノズルヒータの昇温速度は試料付近温度で、セラミックヒータの昇温速度はノズルヒータ反対側壁面でそれぞれ管理する。試料付近温度は、試料の約 15 mm 上方にて、試料から発生する熱分解ガスの温度を測定する。熱分解炉内に送り込む窒素の流量は、マスフローコントローラ（アズビル株式会社製）を用いて 15 L/min の一定値とした。窒素雰囲気中の熱分解炉内に試料を設置し、昇温速度 10、20、40 K/min に設定してそれぞれ 700 K まで加熱した。試料の加熱は、温度調節器（オムロン株式会社製、E5CC-T）で昇温プログラムを作成し、一連の昇温を自動で行った。X 線のエネルギー値を 15 keV、撮影した透過光画像の画素を 2048 pixel×1984 pixel、露光時間を 150 ms、撮影間隔を 2 s、空間分解能を 3.94 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ とした。なお透過光画像と重量変化の同時計測は、1 実験当たり長い場合 1 時間弱の時間を要し、1 条件当たり 2 回以上のデータ取得を実施したことにより当初予定の生木試料のデータ取得が実施できなかった。また常温までの冷却に時間を要したことが原因であった。

X 線 CT 画像では直径約 4.9 mm、高さ 5 mm の木材試料を外径 5.5 mm、内径 5.0 mm の黒鉛ホルダーに収め昇温速度 10 K/min とし窒素雰囲気下で加熱した。試料は市販のヒノキ材と独自に作成した鉄粉入りスギペレットを用い中央付近に直径 0.7 mm の穴を開けてある。撮像条件は鉄粉を考慮しエネルギー値 25 keV、露光時間を 8 ms、空間分解能を 3.94 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ 、450 shot/CT とした。

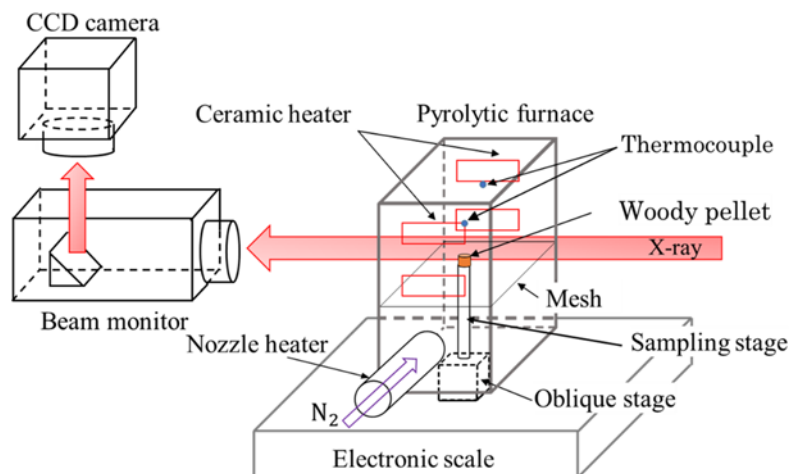


図 1. 実験装置概要

結果および考察：

1. 熱分解中の木質ペレットの質量計測

図 2 に、各昇温速度での温度の時間変化を示す。脱水過程では、383 K まで昇温させた後、約 16 min 保持することで、試料の脱水を行う。その後、熱分解過程において 700 K まで昇温を行う。

図 3 に、各昇温速度における質量の時間変化を示す。初期質量は、いずれの昇温条件において

もおおよそ 200 mg である。脱水過程で質量は 10 mg 程度減少する。その後、500 K 付近から質量が大きく減少する。熱分解後の木質ペレットの質量は、いずれの昇温速度においても初期質量の 25~30% となる。また、昇温速度が速いほど、質量変化の傾きが大きいことが分かる。したがって、昇温速度が速いほど、熱分解反応が急速に進行すると考えられる。

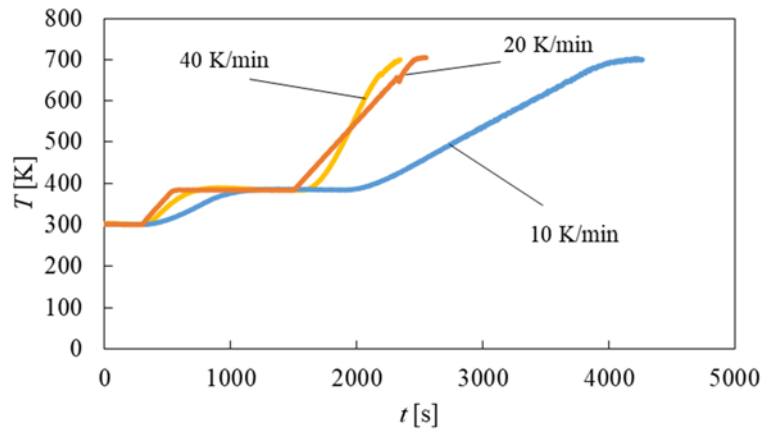


図 2. 昇温速度ごとの温度の時間変化の例

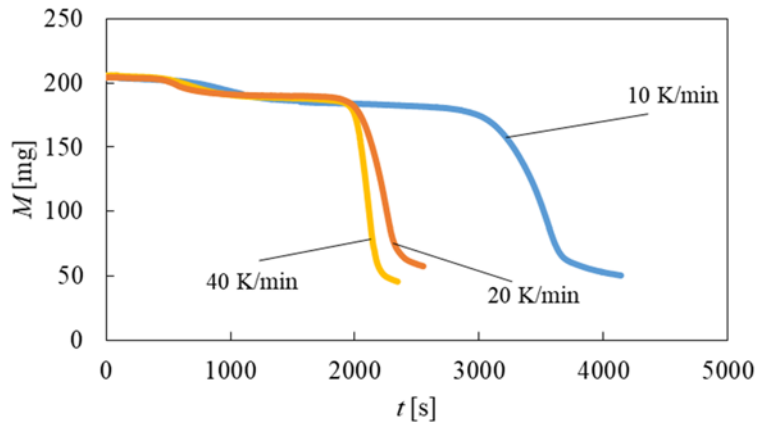


図 3. 各昇温速度における質量の時間変化

2. X線透過光計測

図 4 に昇温速度 20 K/min における(a)熱分解前の試料 ($t=270$ s) と(b)熱分解後の試料 ($t=3148$ s) をそれぞれ示す。画像横方向を y 軸、縦方向を z 軸、奥行き方向を x 軸としている。木質ペレットが存在する部分は、周囲に比べ暗くなっている。画像の下部にある黒い部分は試料台である。

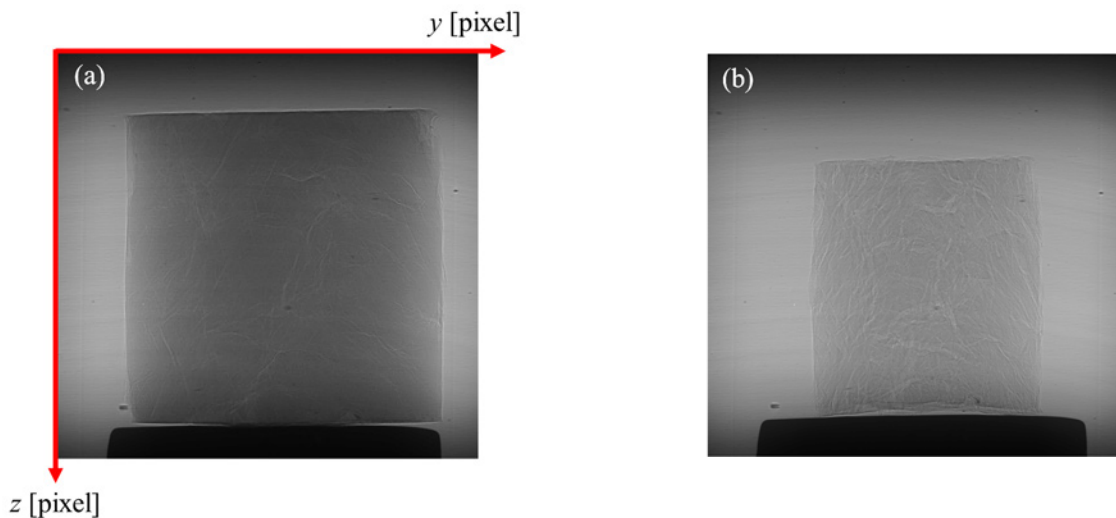


図 4. 昇温速度 20K/min における熱分解前(a)・後(b)の木質ペレットの X 線透過画像

ットが存在する部分は、周囲に比べ暗くなっている。画像の下部にある黒い部分は試料台である。

両者を比較すると、熱分解前後で試料の大きさが小さくなっていることが分かる。また、熱分解後の試料では画像輝度が上がっていることも確認できる。これは、試料を加熱することで試料より熱分解ガスが抜けたためである。残った試料は、主にチャー（固定炭素）である[6,7]。

X線透過光画像の輝度は、Lambert-Beerの法則より式(1)、(2)を用いて評価した。

$$I = I_0 \exp(-\bar{\mu}_m \rho l) \quad (1)$$

$$\bar{\mu}_m = \sum_i^N w_i \mu_{m,i} \quad (2)$$

ここで、 I [a.u.]は物質透過後のX線の輝度、 I_0 [a.u.]は物質透過前のX線の輝度、 $\bar{\mu}_m$ [m²/kg]は平均質量吸収係数、 ρ [kg/m³]は物質の密度、 l [m]は光路長、 i は原子の種類、 N は物質を構成する原子の種類、 w_i は原子 i の質量分率、 $\mu_{m,i}$ [m²/kg]は、原子 i の質量吸収係数である。式(1)を変形し、 x 方向について積分すると以下の式が得られる。

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \bar{\mu}_m \int_0^l \rho dx \quad (3)$$

さらに、透過光画像において y 方向および z 方向について積分すると、式(4)に示す輝度積算値 σ を導出することができる。 M [kg]は木質ペレットの質量である。

$$\sigma = \iint_S \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) dydz = \bar{\mu}_m \iiint_V \rho dx dy dz = \bar{\mu}_m M \quad (4)$$

図5に各昇温速度における輝度積算値 σ の時間変化を示す。昇温速度の違いで、熱分解前後において σ の値に差が生じているものの、どの昇温速度においても脱水過程で σ がわずかに減少し、熱分解過程の中盤から後半にかけて大きく減少するという傾向が見られる。これは、図3における各昇温速度の質量の時間変化と同様の傾向を示している。

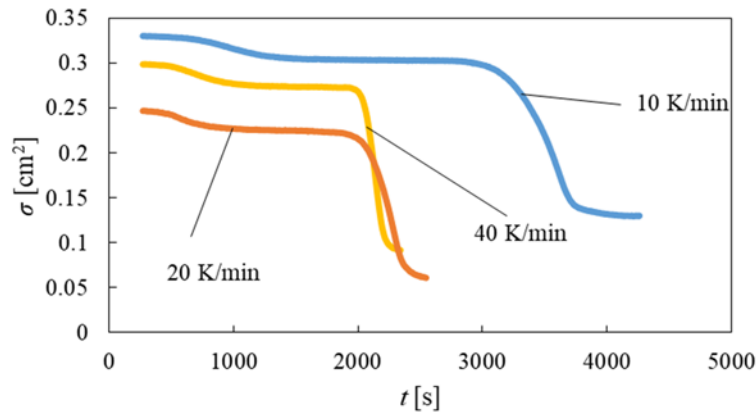


図5. 各昇温速度における輝度積算値 σ の時間変化

木質ペレットを構成する原子は主にC、H、Oの3種類である。また、実験で利用した15 keVのX線のエネルギー値における各元素の $\mu_{m,i}$ は、Cが0.8071 cm²/g、Hが0.376 cm²/g、Oが1.836 cm²/gである[8]。図6に、20 K/minにおける $\bar{\mu}_m$ と M の時間変化を示す。脱水過程序盤において M の減少が見られる。一方で、脱水過程および熱分解過程序盤において $\bar{\mu}_m$ の変化がほとんど見られない。これは、H₂Oの質量吸収係数が1.67 cm²/gであるが[8]、含水量が少ないために見かけ上は変化が生じていないように観察されたものと考えられる。その後、 M の急激な減少に伴って $\bar{\mu}_m$ が増加する。 $\bar{\mu}_m$ は2300 s付近でピークを持ち、このときの試料温度は約650 Kである。これは、セルロースおよびリグニンが熱分解する温度帯であり、木質ペレット中のC、H元素を含む化合物が抜けた後、O元素を含む化合物が抜けたためであると考えられる。図7に、各昇温速度における平均質量吸収係数 $\bar{\mu}_m$ の時間変化を示す。図2の各昇温速度における温度の時間変化と合わせて、いずれの条件においても脱水・熱分解序盤において $\bar{\mu}_m$ の変化はほとんど見られない。また、いずれの条件においても $\bar{\mu}_m$ が650 K付近でピークを持つことが分かる。

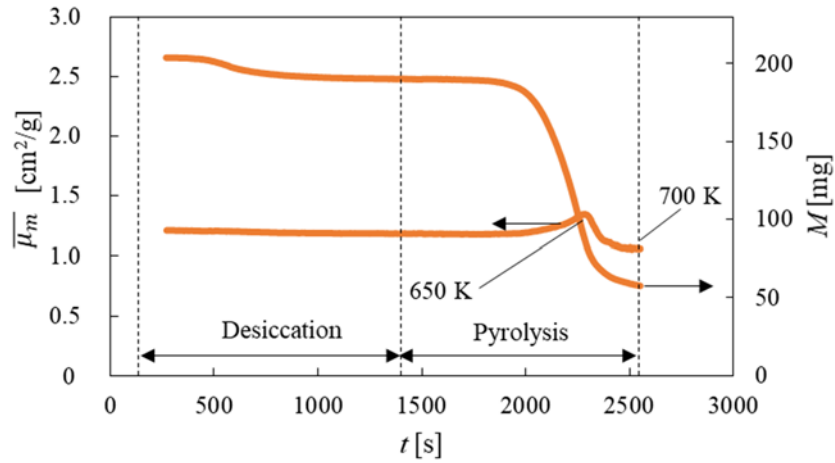


図 6. 20 K/min における $\overline{\mu}_m$ と M の時間変化

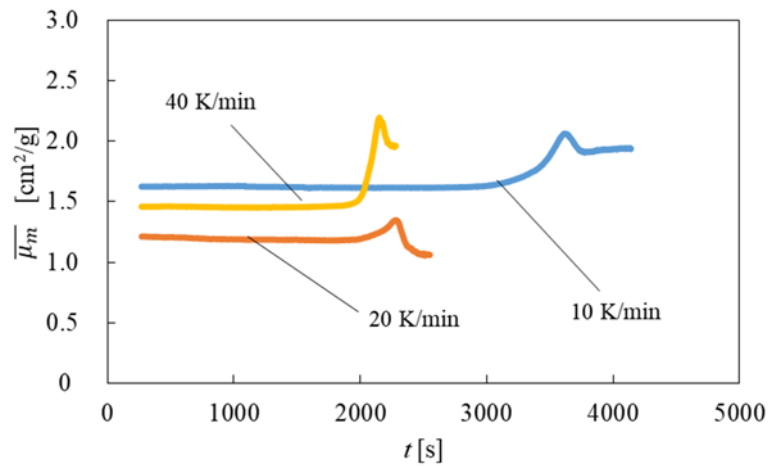


図 7. 各昇温速度における平均質量吸収係数 $\overline{\mu}_m$ の時間変化

3. ガスクロマトグラフィー

木質ペレットの熱分解ガスを推定するためにラボ実験にてガスクロマトグラフィーによる元素分析を行った。図 8 にガス発生量の結果を示す。H₂ は、温度上昇に伴って発生量が増加する。CO、CO₂ は、573 K から 623 K にかけては発生量が減少し、673 K から 723 K では発生量が増加する。

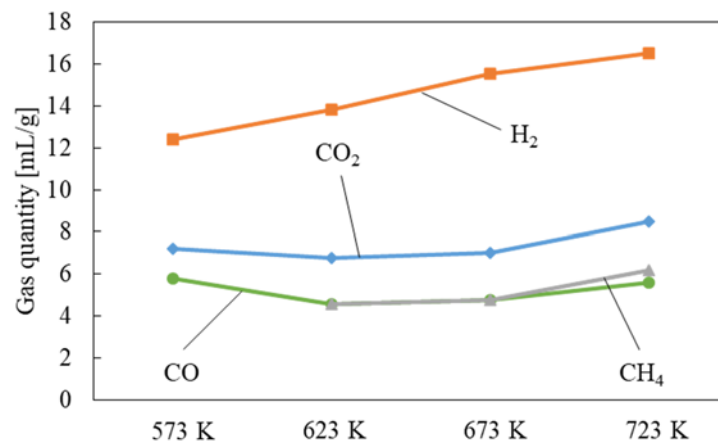


図 8. 木質ペレットの各温度におけるガス発生量

また、CH₄は、573 K では検知されなかったが、623 K 以降は CO、CO₂ の発生量と同様の傾向を示した。図 9 に、木質ペレットのガス発生割合を示す。H₂ は、温度上昇に伴って発生割合が増加する。一方で、CH₄ は、温度上昇に伴って発生割合が減少する。また、CO、CO₂ は、温度上昇に伴い発生割合が増加する。したがって、高温になるにつれて、O 元素を含む CO、CO₂ の発生割合が増加することが分かる。

図 6 の結果より、 $\bar{\mu}_m$ は、約 650 K でピークを持つことが分かる。この結果と図 9 の結果より、C、H 元素を含む CH₄ が抜けた後、O 元素を含む CO、CO₂ が抜けたため、 $\bar{\mu}_m$ はピークを持つと考えられる。したがって、本研究で用いた X 線透過光計測と元素分析を組み合わせることで、木質ペレット中で生じる熱分解反応を定性的に評価する事が可能である。

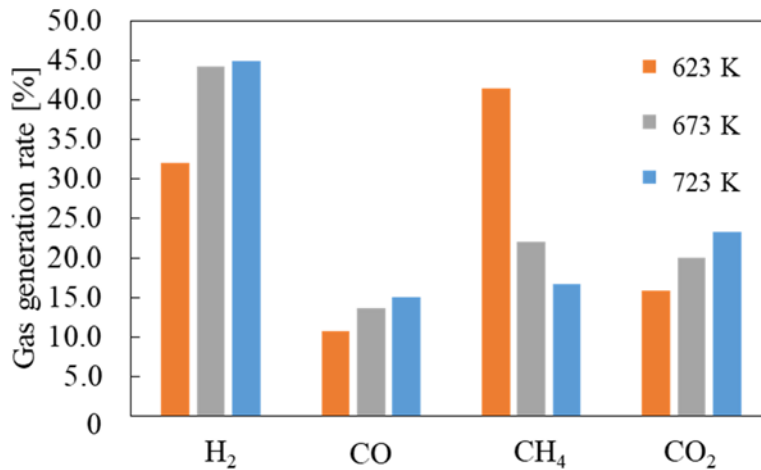


図 9. 木質ペレットのガス発生割合

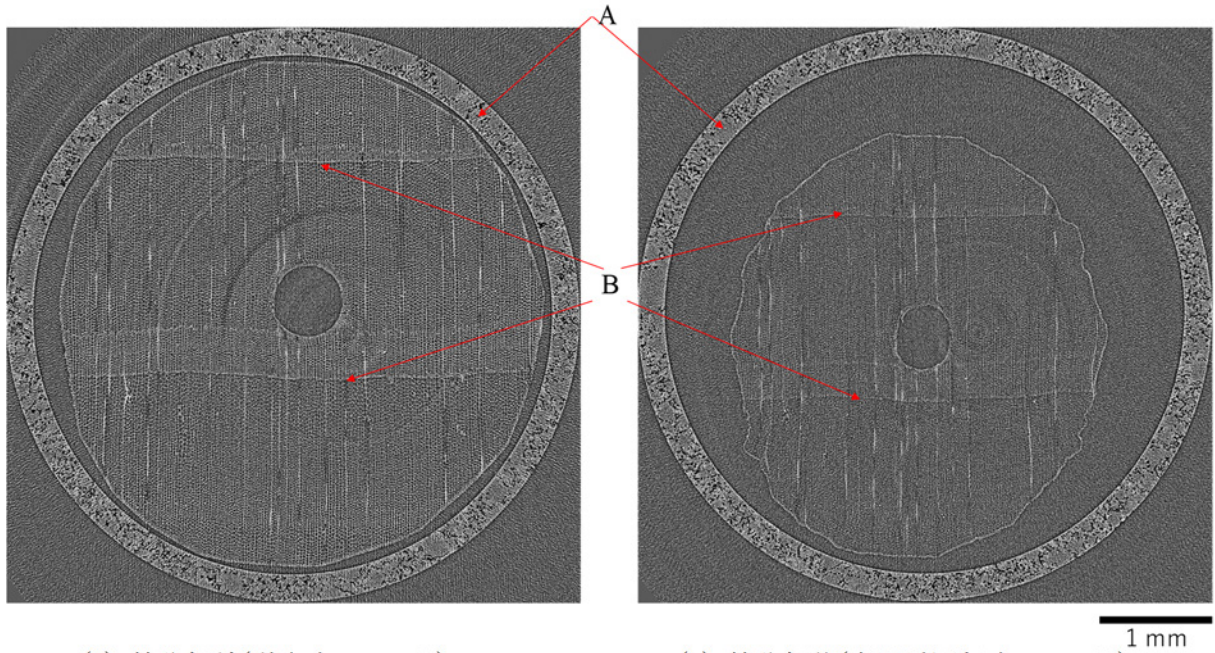
4. X 線 CT 計測

図 10 と図 11 は、それぞれヒノキ材と鉄粉を混入した杉ペレット材の熱分解前後の X 線 CT 画像である。なお、熱分解後の X 線 CT 画像は冷間計測ではなく、高温雰囲気下にある。CT 画像は、いずれも試料高さの中心位置の断面を示してある。これらの試料中心付近の穴は直径 0.7 mm のドリルを用いて加工した。図中 A は試料を取めた黒鉛製ホルダーである。図中では白く輝度が高い方が X 線を吸収していることを示している。なお図 10 と図 11 の画像の輝度値は同じ線吸収係数の範囲で統一してある。

まず図 10 のヒノキ材の CT 画像から、無数の小さな孔（仮道管）や B で示されるような木目が見えはつきりと撮影できている。また、図 11 のペレット材ではヒノキ材で見られたような仮道管構造は見られない。しかしながら、混入している鉄粉が強い輝度をもって確認できる（図中▲マーク箇所。多いため数個を例示してある）、本実験条件は鉄粉を考慮し 25 keV で計測しているため、ヒノキ材では輝度値が小さくなっているものの可視化できている。またペレットでは金属アーチファクトがある程度抑えられている。

図 10(a)と(b)を比較するとヒノキ材は熱分解により同心円で収縮するのではなく、木目の方向に大きく収縮し楕円形となっていた。外径のみならず試料に加工した小孔も楕円形になっていた。また、仮道管も収縮していることが分かる。それに対して、図 11(a)と(b)からペレット材の場合には、熱分解に伴い同心円的に収縮したものと思われ、外径も試料内部の加工穴もヒノキ材と比較して円形形状を保っていた。また、混入している鉄粉は熱分解に影響を及ぼしている様子は見られず、鉄粉とは無関係に熱分解後の試料では亀裂が成長していた。

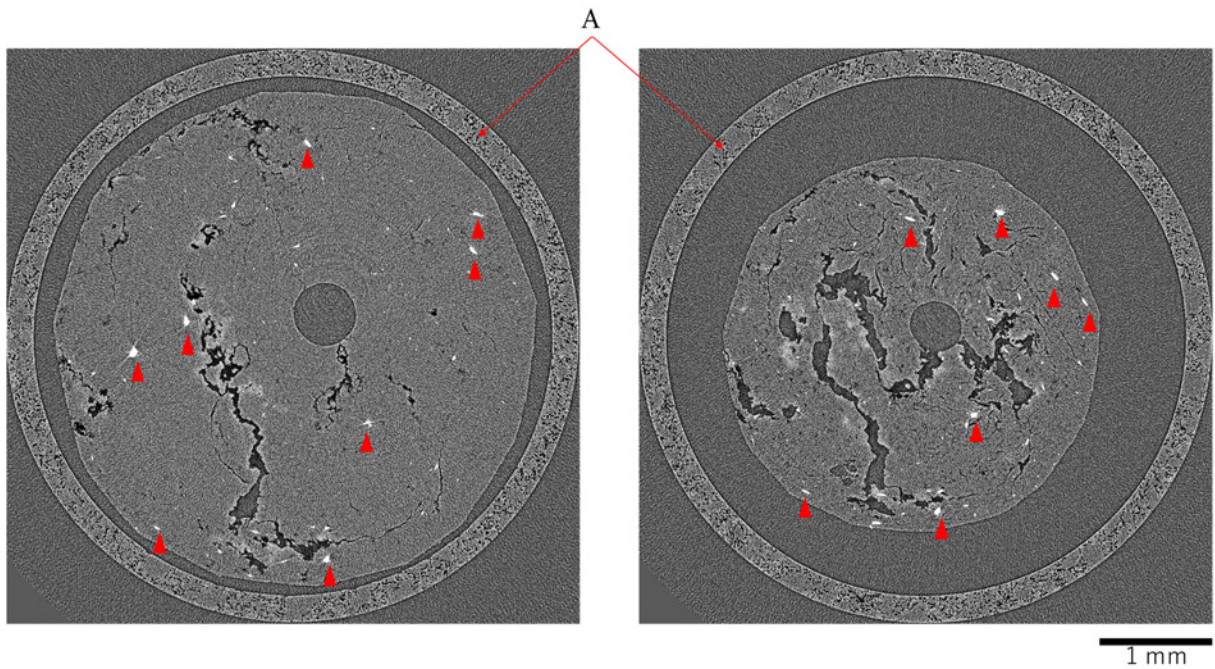
木材の構造を残した試料と木材を粉碎し固めた試料とでは熱分解時の様相が明らかに違うことが CT 画像から分かる。この実験では、10 s/CT で計測している。この計測条件で CT 画像が得られるということは、熱分解が進行していく過程での CT 計測を行う予備データとして非常に有意な結果である。



(a) 熱分解前(脱水中 : 390 K)

(b) 熱分解後(高温雰囲気中 : 689 K)

図 10. ヒノキ材の熱分解前後の X 線 CT 画像



(a) 熱分解前(脱水中 : 390 K)

(b) 熱分解後(高温雰囲気中 : 706 K)

図 11. ペレット (鉄粉入り) の熱分解前後の X 線 CT 画像

まとめ :

本研究では、木質ペレット内部における熱分解反応機構を明らかにすることを目的として、熱分解中の木質ペレットに対し、質量及び X 線透過光強度の同時計測を行った。また、元素分析を行うことで木質ペレットの組成を求め、実験結果から導出した平均質量吸収係数との比較検討を行った。さらに特殊な形状の木材試料を用意し熱分解前後の X 線 CT 像を撮影した。以下に、本研究で得られた知見を示す。

(1) 輝度積算値 σ および質量 M から導出した平均質量吸収係数 $\bar{\mu}_m$ は、いずれの昇温条件において

も約 650 K でピークをもつ。これは、木材を構成する成分であるセルロースおよびリグニンが熱分解する温度帯であり、木質ペレット中の C、H 元素を含む化合物が抜けた後、O 元素を含む化合物が抜けたためであると考えられる。

- (2) ガスクロマトグラフィーより、623 K では CH₄ の発生割合が高いが、673 K、723 K と高温になるにつれ発生割合が減少する。一方で、CO、CO₂ の発生割合は、高温になるにつれ増加する。
- (3) BL20B2 の X 線 CT 計測では、熱分解に伴い時々刻々と変化していく木材の内部の構造を計測できる可能性を示した。

本研究では、質量及び X 線透過光強度の同時計測と元素分析を組み合わせることで、木質ペレット内部で生じる熱分解反応を定性的に評価することを可能にした。今後、組成が既知の試料に対して同様の手法を用いることで、反応を定量的に評価することが可能であると考えられる。さらに、熱分解に伴う内部構造の変化を X 線 CT で追跡し、総合的に検討していくことが望まれる。

謝辞：

本研究は JSPS 科研費 16K06128 の助成を受けたものです。

参考文献：

- [1] J. T. Houghton *et al.* eds. (IPCC), *Climate Change 2001: The Scientific Basis* (2001), Cambridge Univ. Press.
- [2] 森田明宏, 高温学会誌, **35**(2), 85 (2009).
- [3] 日本熱測定学会編, 熱量測定・熱分析ハンドブック, 第 2 版, 丸善出版 (2010).
- [4] T. Ozawa, *Bio Chemical Society of Japan*, **38**, 1881 (1965).
- [5] K. Slopiecka, P. Bartocci, F. Fantozzi, *Applied Energy*, **97**, 491 (2012).
- [6] 日本エネルギー学会編, バイオマスハンドブック, 第 2 版, オーム社 (2009).
- [7] 新岡嵩, 河野通方, 佐藤順一, 燃焼現象の基礎, 第 1 版, オーム社 (2001).
- [8] NIST, X-Ray Mass Attenuation Coefficients, <https://www.nist.gov/pml/x-ray-mass-attenuation-coefficients> (Last access: 2020.3.6).

(Received: September 29, 2021; Accepted: April 1, 2022; Published: June 30, 2022)