

# 微少熱量計を用いたバイオコークスの評価について

鈴木 隆\*・中村 俊介\*\*・井田 民男\*\*

## Evaluation of Biocoke by using Microcalorimeter

Takashi SUZUKI\*, Syunsuke NAKAMURA\*\* and Tamio IDA\*\*

Almost all solid state materials are deteriorated by several factors such as oxygen, heat, water, light, radiation and so on. These deteriorations will cause the unexpected disasters. Therefore, it is important that reaction rates and heats of deterioration for solid state materials are investigated. Recently, biocoke is investigated as an effective fuel. Biocoke has some excellent features of high density, high strength, no water absorption and no fermentation. However, heat behaviors of biocoke which is storage under the several environments are not known well. In this report, some heat flux curves of deteriorations of biocoke from 298.15 K to 323.15 K were measured by using micro-calorimeter (TAM II). Then, these curves were fitted by zero order reaction rate equation,  $\alpha = kt$ , and reaction rate constants,  $k$ , were calculated. The activation energies of deterioration of biocoke were calculated from these reaction rate constants by using Arrhenius equation. Moreover, a half lives of biocoke for measurement temperatures were estimated from reaction rate constants. These results will be reported in detail.

*Keyword microcalorimeter, reaction rate, biocoke, safety storage*

### 1. はじめに

近年、光合成由来のバイオマスを原料とする新しい固体燃料であるバイオコークスが着目され、様々な物性が研究され報告されている<sup>1) 2)</sup>。しかしながら、バイオコークスの長期保管時における熱的挙動の詳細な報告はほとんどなされていない。

本研究では、固体試料の安定性を考察する上で行った金属酸化の反応速度の温度依存性で得られた知見を基に、バイオコークスの酸化反応における 298.15 K から 323.15 K 発的挙動について測定を行い、得られた熱流量曲線より、各測定温度における反応次数および反応速度定数を決定した。さらに、反応速度定数の温度依存性よりアレニウスプロットによる解析を行い、活性化エネルギーを決定した。これらの詳細について報告する。

### 2. 実験操作

本研究で用いたバイオコークスは、杉を原料として、近畿大学所有の実験装置を用いて製造した<sup>3)</sup>。杉の樹皮と幹を混合した粉末(含水率 10.3 %) 0.25 g を直径 6 mm の金型に装填し、110 秒間、42 MPa、170 °C の加熱加圧を行い成型した。このバイオコークスは直径 6.1 mm、高さ 6.5 mm の円筒形をしており、質量は 0.25010 g であった。熱流量の測定は、(測定温度 $\pm$ 0.0001) K に精度に温度コントロールされた等温微少熱量計内 (TAM II 2277) に試料を静かに導入し、約 3 日間、その温度下での熱出力  $P\{=(\partial q/\partial t)\}$  の時間経過に伴う変化を測定した。測定された熱流量 - 時間曲線の線形フィットによる解析から反応に伴い発生した反応熱を求めた。また、この反応の反応速度定数を求め、さらに、反応速度定数の温度依存性よりアレニウス式を用いて活性化エネルギーを算出し、バイオコークスの安定性評価を行った。

### 3. 結果および考察

バイオコークスを空気と共に封入したガラス製測定容器を、測定温度に調整した微少熱量計のサンプル側に 1 時

\*近畿大学工業高等専門学校

総合システム工学科 共通教育 (化学)

\*\*近畿大学バイオコークス研究所

間かけて挿入してから静置し、十分な時間経過した後に測定を開始した。測定中は測定室への出入りを制限し、急激な室温の変化を抑えて熱量計に及ぼす影響を少なくした。また、データは 10 秒毎に記録した。得られた熱流量値は、基線を 0 とした場合の値のため、事前に測定した基線を考慮したバイオコックスだけの真の熱流量値を算出した。さらに、バイオコックス 1 g あたりの熱流量に換算した熱流量－時間曲線を図-1 に示した。

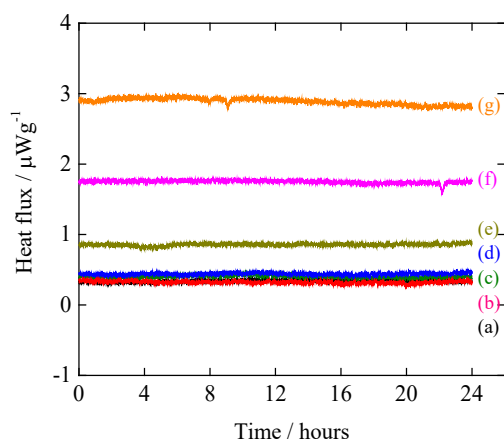


図-1 バイオコックスの熱流量曲線：(a); 298.15 K、(b); 300.15 K、(c); 304.15 K、(d); 308.15 K、(e); 313.15 K、(f); 318.15 K、(g); 323.15 K。

図-1 より、各熱流量は時間経過とともに変化は見られず一定の値を示すことが確認された。これより、本研究の測定温度においては、バイオコックスの熱的挙動は 0 次反応と推察される。0 次反応における反応の経過時間  $t$ 、反応速度定数  $k$  を用いて、得られた熱流量曲線を、式(1)を用いて近似した。

$$P = Qk \quad (1)$$

ここで、 $P$  は熱流量値、 $Q$  はバイオコックスの総エネルギー量を表す。 $Q$  はすでに報告されている燃焼熱より、概ね  $15 \text{ kJ g}^{-1}$  と想定した<sup>4)</sup>。これらの条件を基に、各温度における反応速度定数  $k$  を算出し、表-1 に示した。

表-1 より、測定温度の上昇に伴い、反応速度定数も増加することが明らかとなった。298.15 K から 308.15 K の 10 K の温度上昇では 反応速度定数が 1.4 倍の増加なのに対し、313.15 K から 323.15 K の 10 K の温度上昇では、反応速度定数が 3.5 倍大きくなっており、急激に反応が進行することが明らかとなった。また、各温度における反応速度定数  $k$  の対数と  $1/T$  の関係を図-2 に示し、アレニウス式(2)より活性化エネルギーを算出した。

表-1 各測定温度における反応速度定数

$T / \text{K}$	$10^{11} k / \text{s}^{-1}$	$T / \text{K}$	$10^{11} k / \text{s}^{-1}$
298.15	2.20	313.15	5.71
300.15	2.31	318.15	11.7
304.15	2.68	323.15	20.0
308.15	3.00		

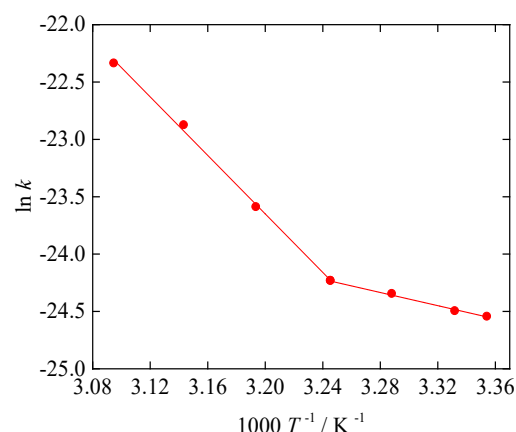


図-2 298.15 K から 323.15 K におけるバイオコックスのアレニウスプロット

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

ここで、 $E_a$  は活性化エネルギー、 $T$  は絶対温度、 $A$  は頻度因子、 $R$  は気体定数である。図-2 より、308.15 K を境に直線の傾きに違いが生じることが確認された。すなわち、308.15 K を境に、バイオコックスの反応機構が変化する可能性を見出した。また、308.15 K の前後において、それぞれ良好な直線関係が成立していることから、この両者の温度範囲においてはそれぞれの反応機構が温度によって変化しないと考えられる。図-2 の線形フィットにより得られた傾きより算出した活性化エネルギーを 表-2 に示す。

表-2 バイオコックスの反応の活性化エネルギー

Temperature region / K	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
298.15 to 308.15	24
308.15 to 323.15	106

298.15 K から 308.15 K の温度範囲においては、活性化エネルギーが  $24 \text{ kJ mol}^{-1}$  と比較的低い値であることから、室温でも反応する穏やかな反応機構でバイオコックスの

反応がとてもゆっくりと進行すると考えられる。しかしながら、308.15 K から 323.15 K の温度範囲では、活性化エネルギーが  $106 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、4.4 倍の活性化エネルギーであるにもかかわらず、反応速度は減速せずに、大幅に加速していることから、この温度範囲では明らかに別の反応機構が存在し、活性化エネルギーを飛び越えて、多くの反応が起こり、反応速度が増加することが考えられる。

#### 参考文献

- 1) Ohashi, K., Sasauchi, K., Mizuno, S., Ida, T. and Fuchihata, M.: Thermal Properties of Biocoke for Safety Storage (in Japanese), *J. smart processing*, **5**-3 (2016), 198-206.
- 2) Nakamura, S., Ida, T. and Suzuki, T.: Estimation of long-term stockpiling characteristics based on Biocoke, *CD-ROM 13<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics* (2018).
- 3) Mizuno, S., Ida, T., Fuchihata, M., Namba, K., Kakosaka, A. and Fujita, O.: Formation characteristics of high-density and high-hardness new briquette based on herby biomass (in Japanese), *J. Japan Institute of Energy*, **91**-1 (2012) 41-47.
- 4) Baba, R., Seyama, T., Oyama, M., Imoto, T. Hirayasu, H., Kasai, K., Nishimura, K., Fujitani, Y. and Ida, T.: Estimation of biomass calorific values using feed composition analysis (in Japanese), *J. Smart Processing*, 3-5 (2014) 262-268.