

近畿大学

# バイオコークス研究所報告

2025 第23号



近畿大学バイオコークス研究所



バイオコークス事業化推進プロジェクト

# 近畿大学バイオコークス研究所報告

## 第23号 (2025)

---

### 目 次

#### 「技術報告」

加圧条件をパラメータにしたバイオコークスの圧縮強度特性

..... 水野 諭、井田 民男 ... 1

#### 「解説記事」

循環型カーボンニュートラルの支えとなる固体バイオ燃料の長期安定貯蔵特性

..... 鈴木 隆、水野 諭、井田 民男 ... 13

#### 「バイオコークス研究所活動報告」

..... 井田 民男 ... 21



# 加圧条件をパラメータにしたバイオコークスの圧縮強度特性

水 野 諭、井 田 民 男

(近畿大学バイオコークス研究所)

## 【緒 言】

世界のエネルギー消費量は年々増え続けており、特に、中国、インドといったアジアを中心とした消費量は今後も増え続けると予測されている<sup>1),2)</sup>。この消費の増分を賄うエネルギー源は化石資源によることから、資源獲得に向けた動きがさらに激しさを増すことが危惧される。国際エネルギー機関 (IEA) らによる報告書では、全人類が電力へアクセスできる人口は増加傾向にあるものの、今なお7億人以上が電力にアクセスできない過酷な現状が報告されている<sup>3)</sup>。SDGsの目標7.1<sup>4)</sup>である2030年までに電力を全人類に平等に行き渡らせるためには、年間1億人以上のハイペースで電力供給しなくては間に合わない計算になる。しかしながら、エネルギー貧困層にある途上国が供給設備の建設費、維持費を拠出することは極めて困難な状況であり、また、化石資源を基盤にした電力発電によるCO<sub>2</sub>排出量の抑制が困難な状況下において目標達成は厳しいと言わざるを得ない。このようなエネルギー・環境事情を鑑み、COP26以降、先進国による途上国支援を含めた2050年のカーボンニュートラル社会実現に向け、持続可能な再生可能エネルギーを基軸においた全世界的な取り組みへの機運が高まっている。

我が国では、2050年までの経過年である2030年を一つの節目として、エネルギー政策を打ち立てている<sup>5)</sup>。一次エネルギー消費量の40%以上を占める電力部門は、再生可能エネルギーの最大限導入を最優先とし、化石電源比率の引き下げ、火力発電の脱炭素化、原子力発電依存度の低減の取組方針を掲げており、昨今の世界エネルギー情勢に左右されない燃料の安定供給の実現を目標としている。脱炭素化に向けた燃料・技術の開発は、政府研究開発プロジェクトとして実施されており、バイオ燃料、水素、燃料アンモニアなど様々な資源をターゲットに推進されている<sup>6),7)</sup>。特に、バイオ燃料は世界的にも電力への導入が進められており<sup>8),9)</sup>、ブラックペレット、あるいはトレファイドペレットと呼ばれる半炭化固体バイオ燃料が注目されている。しかしながら、先行研究<sup>10)-12)</sup>

によると、半炭化固体バイオ燃料は半炭化処理温度の上昇とともに自己発熱性の危険性が高まるとの報告がなされており、保管時の安全対策が必要となる。特に、バラ積み保管時の貯蔵性を考慮すると、非熱処理バイオマスはより安全管理が容易に行えるが、RDF固形燃料のような表面積 $S$ と体積 $V$ との比率が大きい燃料は自己発熱性が高くなり、事故が相次いで起こっている。バイオコークス (以下、BIC と称す) は、非熱処理かつ多孔質固形燃料よりも $S/V$ 比が小さい固体バイオ燃料であり、Ohashi ら<sup>13)</sup>により熱的危険性が低く、安全性が高い固体バイオ燃料と報告がなされている。輸送・貯蔵面で安全性が高く、管理が容易なBICを大量に生産し、エネルギー貧困層に供給することができれば、2030年までに世界の電力アクセス率100%を実現できる可能性を秘めている。

BICの成形工程は、円筒型の金型にバイオマス原料を充填する「充填工程」、充填した原料を加圧する「加圧工程」、加圧後に原料を加熱する「加熱工程」、所定の加熱時間を経て原料を冷却する「冷却工程」の4工程で構成される<sup>14)-16)</sup>。既存のBIC成形装置は、この4工程で所定の加圧力を維持し続け、冷却終了後に脱圧する。圧力保持のための再加圧は、加熱中は熱塑性変形、冷却中は冷却収縮により圧力が低下するため、複数回行う。この圧力保持による再加圧の回数を減らすことができれば、加圧条件を簡素化し、大量生産方式を見出せる可能性がある。本研究は、BICの生産性向上を目的に加圧条件に着目し、加圧回数、加圧力の大きさ、冷却過程で加圧する温度をパラメータに、加圧条件がBICの圧縮強度特性に及ぼす影響を検討した。

## 【実験方法】

### バイオコークス成形方法

原料には、我が国の人工林面積のうち40%以上を占め、林齢50~60年のものが多くなり利活用が求められるスギを用いる。BIC成形は、スギ原料を目開き1mmの篩でふるい、初期含水率7.0 mass%に調湿し

たのちに 30 g 計り取り、底部に円柱金型を挿入した直径 30 mm、長さ 300 mm のシリンダーに充填し、上下から円柱金型で挟みながら 20 t 油圧プレス (TORIN 製 TY20002) を用いて設定した初期加圧力まで押し固める。原料に 3 分間初期加圧力を与え安定したのち、電气管状炉でシリンダーを覆い、加熱を始める。制御温度が 463 K になるまで昇温 (加熱工程) し、463 K に到達したら 9.3 min. の間、温度を保持 (保持工程) する。加熱・保持工程を経たのち、電气管状炉をシリンダーから取り外し、ファンにより急冷 (冷却工程) を行う。このとき、設定圧力は全工程が終わるまで維持される。制御温度が 298 K になると除荷し、BIC をシリンダーから取り出す。

本実験では、加圧回数、初期に加える圧力 (Initial Loading Pressure: ILP) と 2 回目に加える圧力 (Secondary Loading Pressure: SLP) の大きさ、2 回目加圧するときの温度による影響を調べるため、BIC 成形時の加圧力、加圧による変位量、制御温度の計測を行う。加圧条件は、充填工程で加える初期加圧力が 22 ~ 110 MPa まで 44 MPa ごとの 3 条件、2 回目の加圧力が冷却工程中に制御温度 323 K、348 K、373 K のときに 22 ~ 110 MPa まで 44 MPa ごとの 3 条件を設定した。このとき、加熱・保持工程において 2 回目の加圧は行わない。変位量は、各初期圧力で原料をシリンダーに充填したときの高さをゼロ点とし、ゼロ点からシリンダー軸方向への変化量 (押し込み方向を正) とした。Fig. 1 に加圧条件のイメージを示す。さらに、圧力は充填工程で加えるのみで、冷却工程での 2 回目の加圧は行わない条件と、比較条件として成形工程を通して一定の加圧力 22 MPa を維持する従来の加圧条件を加え、計 28 条件で BIC 成形を行った。なお、再現性の確認のため、各条件で 3 回 BIC を成形した。

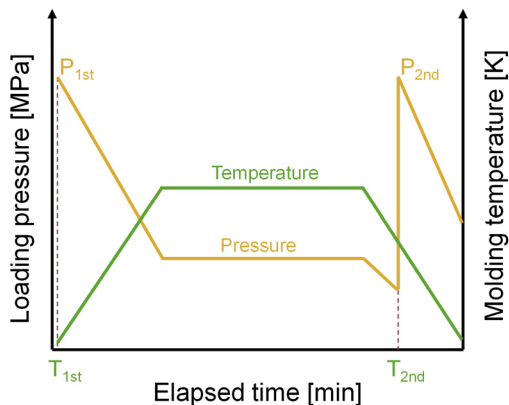


Fig. 1 Image of loading pressure timing in the BIC molding process.

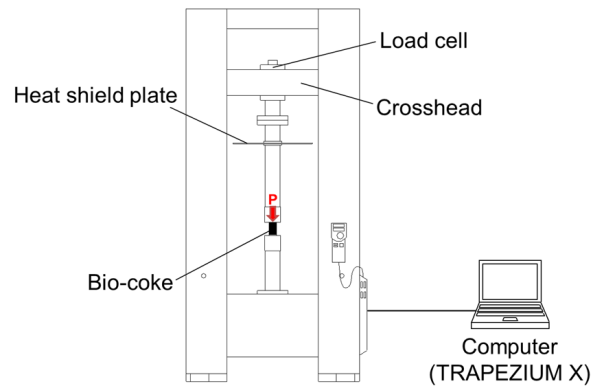


Fig. 2 Schematic drawing of the compression testing machine.

### BIC の見かけ密度と最大圧縮強度の測定

各条件で成形したのち、電子天秤を用いて BIC の重量  $m$  を測定した。また、ノギスを用いて BIC の直径  $d$  と高さ  $h$  を測定し体積  $V(=\pi d^2 h/4)$  を求め、見かけ密度  $\rho(=m/V)$  を導出した。

Fig. 2 に、圧縮強度試験機 (島津製作所製 AG-300kNX) を示す。BIC の圧縮強度は本装置を用いて調べた。BIC を圧盤に対して垂直に設置し、上面から載荷速度 1.5 mm/min. で荷重を加え、破壊するときの最大応力を最大圧縮強度  $\sigma$  として測定した。

## 【実験結果と考察】

### バイオオックスの外観観察

Fig. 3 に従来の加圧条件 (22 MPa) で成形した BIC と、加圧回数 1 回かつ各初期加圧力で成形した BIC の外観写真を示す。従来の加圧条件と加圧回数 1 回かつ初期加圧力 110 MPa の BIC は、全体が黒色化していることがわかる。このことは、圧力が原料粒子に加わり、互いの接触面積が大きくなることにより、脱水素重合によるリグニンの固体接触反応が促進していることを示している<sup>16)</sup>。他方、初期加圧力が 22 MPa と 66 MPa の BIC は、圧力が原料粒子に十分に加わらず、熱塑性変形が少なかったため、高さが従来と初期加圧力 110 MPa の BIC と比べて高くなっていることが見て取れる。結果として、リグニン反応が鈍化し、表面の黒色化が進んでおらず、22 MPa に至ってはほとんど黒色化が生じていない。

Fig. 4 ~ 6 に加圧回数が 2 回、初期加圧力が 22 MPa、66 MPa、110 MPa、2 回目加圧時の温度が 323 K、348 K、373 K のときに加圧力が 22 MPa、66 MPa、110 MPa で成形した BIC の外観写真を示す。Fig. 4 および 5 より、

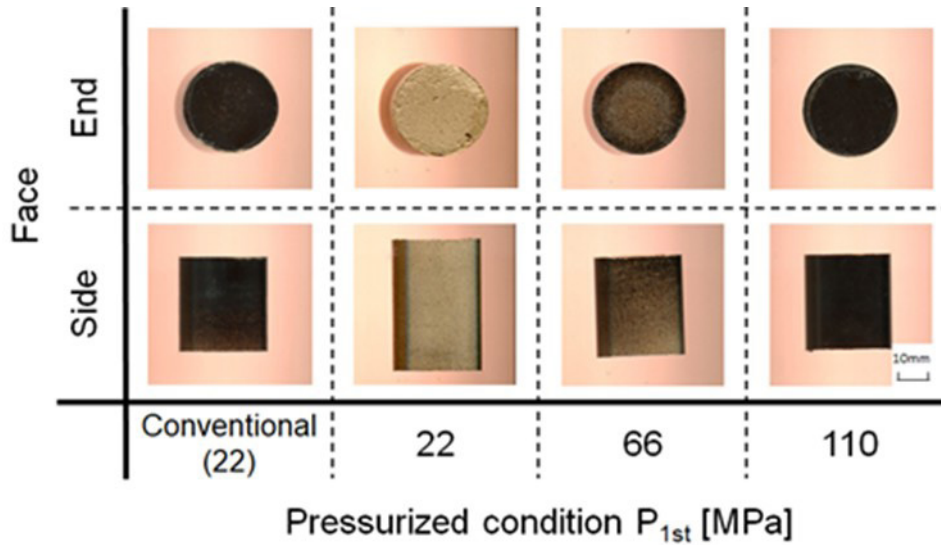


Fig. 3 Appearance of BIC with conventional for 22MPa, and 1 time pressurized condition for each loading pressure.

2回目加圧時の温度に関わらず、加圧力が大きくなるにつれてBICの高さが低くなると同時に、表面の黒色化が進行していることがわかる。これは、先述のとおり、リグニン反応が促進しているためと理解できる。ただし、黒色化は、従来と加圧回数1回かつ初期加圧力110 MPaのBICよりも進行していない。これは、冷却工程で大きな圧力を加え圧密化したとしても、リグニン反応は生じにくいことを示唆している。Fig. 6より、初期加圧力110 MPaのBICは、全ての加圧条件で高さや黒色化の度合いは変わらず、BIC全体で構成成分による接着ならびに固体接触反応が生じていることがわかる。後述するが、これは成形工程において、加圧力が22 MPa以上を常に維持したことに起因している。

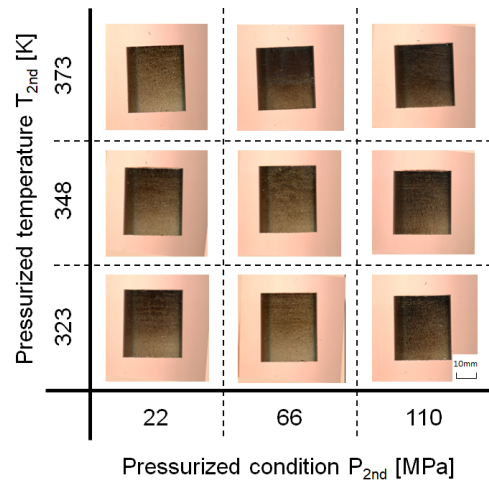


Fig. 5 Appearance of BIC after the second pressurization under each pressurized condition and temperature (ILP: 66 MPa).

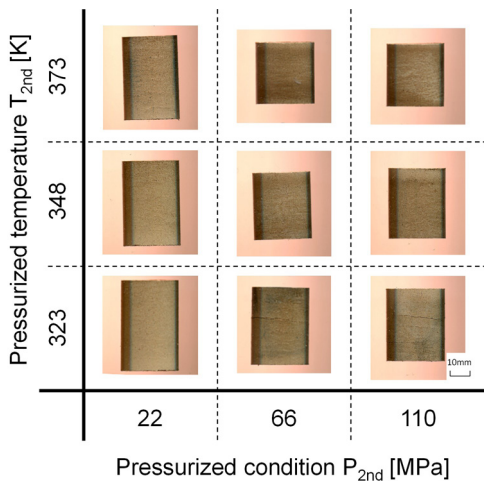


Fig. 4 Appearance of BIC after the second pressurization under each pressurized condition and temperature (ILP: 22 MPa).

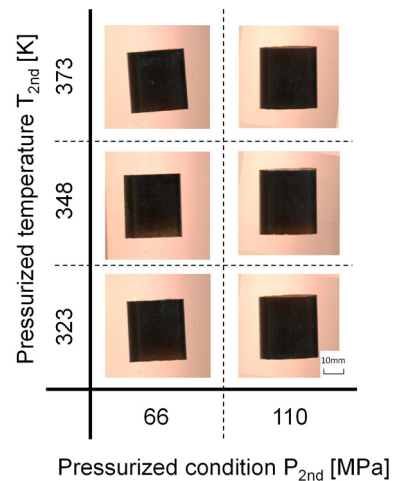


Fig. 6 Appearance of BIC after the second pressurization under each pressurized condition and temperature (ILP: 110 MPa).

## 加圧条件の差異

## 加圧回数：1回

Fig. 7～9に、加圧回数が初期加圧の1回、初期加圧力が22 MPa、66 MPa、110 MPaで成形したときの成形温度に対する加圧力と変位量の関係を示す。

図より、初期加圧力22 MPaと66 MPaでは、成形温度の昇・降温に対して加圧力は加熱工程で右下がりに、冷却工程で左下がりに減少し、0 MPaに達していることがわかる。一方、変位量は加熱工程で右上がりに、冷却工程で左上がりに増加していることがわかる。加熱工程の変位は、原料が加熱されるのと同時に、加圧されることによる熱塑性変形によるものである。

ここで、図中の一点鎖線で示した加熱工程の423 K～463 Kの区間の加圧力と変位量に着目すると、初期加圧力22 MPaは、加圧力が約1.0 MPa増加し、変位量はほぼ変わらない。一方、初期加圧力66 MPaは、加圧力が約5.0 MPa低下したのち、保持工程の間に約1.0 MPa上昇している。変位量は、保持工程まで約0.4 mm増加し、保持工程の間はほぼ変わらない。このように、初期

加圧力22 MPa、66 MPaともに、この温度域、あるいは保持工程の間に原料の熱応力が発生し、加圧力と均衡あるいは反発することにより、熱塑性変形がほぼ生じない状態となっている。熱応力が生じる要因は、含水分によるものと考えられる。原料内の水分は、加圧力の影響を受けない空隙間では373 K付近で水蒸気となる。このとき、373 K付近では、原料全体には圧力5.0 MPaが加わっており、変位量の推移から原料はさらに圧密されているため、縮小する空隙間に存在する水蒸気には圧力が加わると考えられる。この加圧力が蒸気圧を上回ることにより、一部の水蒸気が水の状態（湿り蒸気）になると推察される。この湿り蒸気は、さらに加圧・加熱されることにより、臨界点前までエントロピー増加を続け、スギの構成成分の軟化<sup>17-19</sup>と、水素結合を切断することによる膨潤<sup>20-22</sup>を促し、熱応力を生じさせたものと洞察する。Takamura<sup>17</sup>あるいはFuruta<sup>18</sup>は、リグニンの軟化温度は全乾状態において約423 K、含水率20%以上において約333 Kまで低下、ヘミセルロースの軟

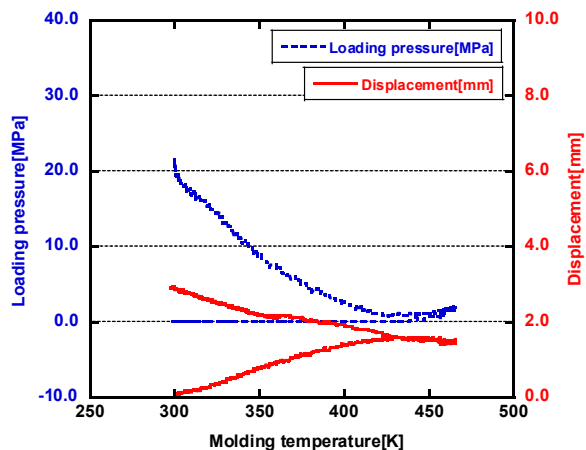


Fig. 7 Correlation between molding temperature and loading pressure or displacement (ILP: 22 MPa),(Left)

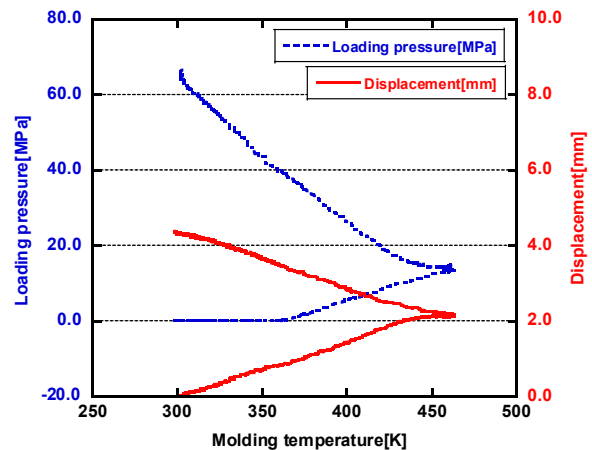


Fig. 8 Correlation between molding temperature and loading pressure or displacement (ILP: 66 MPa),(Right)

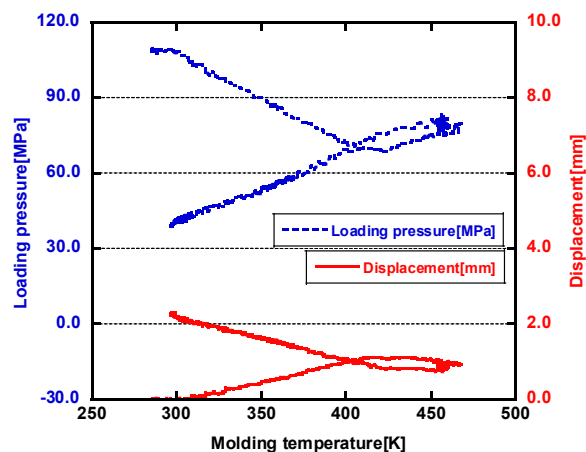


Fig. 9 Correlation between molding temperature and loading pressure or displacement (ILP: 110 MPa).

化温度は全乾状態において約 473 K、含水率 60 % 以上において約 293 K まで低下すると報告しており、これらの構成成分が熱応力に関係していると理解できる。さらに、423 K ~ 463 K の区間、あるいは保持工程において、初期加圧力 22 MPa、66 MPa とともに 1.0 MPa 程度の熱応力が生じている際に、水がもつエンタルピーが反応熱として、リグニンの固体接触反応を促している可能性があり、解明には今後さらなる検討が必要である。冷却工程の変位は、初期加圧力 22 MPa、66 MPa とともに加圧力が 0 MPa に達したのちも増加を続けている。これは、原料の膨潤力が除熱による冷却収縮力よりも低下し、収縮変形したものと理解できる。

初期加圧力 110 MPa については、成形温度の昇・降温に対して、423 K 付近まで加圧力は減少したのち、原料の熱応力による圧力上昇が生じ始めている。圧力上昇は温度保持工程に入っても続き、保持工程の間に約 5.0 MPa 上昇している。冷却工程に移行すると、熱応力による圧力上昇はなくなり、圧力は除熱とともに単調減少していることがわかる。一方、変位量は加熱工程において 423 K 付近までは単調増加したのち、463 K に達するまでほぼ変わらず、保持工程において原料の膨潤によりわずかに減少している。冷却工程では、423 K 付近までは残留熱応力により変位量は変わらず、さらに除熱が進むと高い加圧力による塑性変形と冷却収縮が生じ、単調増加していることがわかる。このように、初期加圧力 110 MPa は、初期加圧力 22 MPa、66 MPa と比べて 423 K 以上の熱挙動が大きく異なる。保持工程での熱応力は約 5.0 MPa 発生しており、初期加圧力 22 MPa、66 MPa の約 1.0 MPa の熱応力と比して 5 倍のエネルギーを有している。高い初期加圧力に温度保持工程の熱応力による作用が加わり、リグニン反応が大きく進行し、BIC 表面全体の黒色化が生じたと考えられる。

#### 加圧回数 : 2 回

Fig. 10 ~ 12 に、加圧回数が初期加圧と成形温度 323 K における加圧の計 2 回、初期加圧力が 22 MPa、2 回目の加圧力が 22 MPa、66 MPa、110 MPa で成形したときの成形温度に対する加圧力と変位量の関係を示す。

図より、加熱工程の加圧力と変位量の推移は、すべての条件において、加圧回数が初期加圧 22 MPa のみの結果と同様であった。一方、冷却工程については、423 K に達するまでに加圧力は 0 MPa になっており、冷却により 323 K に達するまで加圧は行っていない。323 K になったところで 2 回目の加圧を行い、そのときの変位量は加圧力 22 MPa が約 2.2 mm、66 MPa が約 6.9 mm、110 MPa が約 11.5 mm であった。結果、全工程での変位量は 22 MPa が約 5.2 mm、66 MPa が約 10.3 mm、110 MPa が約 15.0 mm であった。従来条件で成形した BIC は、充填時から冷却終了時までの変位量が約 16.5 mm であるので、2 回目の加圧力が 22 MPa と 66 MPa の場合は BIC 成形の変位量には大きく及んでおらず、110 MPa においては、圧密度合いは近付いているものの十分であるとはいえない。このことから、冷却工程の低い温度で 2 回目の加圧を行う条件では、BIC としての圧縮強度特性を付与できていないことが示唆される。さらに、表面の黒色化についても、冷却工程の低温度での圧密化はリグニン反応に十分に寄与していない。

Fig. 13 と Fig. 14 に、加圧回数が初期加圧と成形温度 348 K あるいは 373 K における加圧の計 2 回、初期加圧力と 2 回目の加圧力がともに 22 MPa で成形したときの成形温度に対する加圧力と変位量の関係を示す。

加熱工程の挙動は、先述の条件と同様なので、ここでは冷却工程のみに着目する。図より、423 K に達するまでに加圧力は 0 MPa になっており、冷却により 348 K あるいは 373 K に達するまで加圧は行っていない。348 K あるいは 373 K になったところで 2 回目の加圧を行い、そのときの変位量は 348 K が約 3.7 mm、373 K が約 5.5 mm であった。結果、全工程での変位量は 348 K が約 5.8 mm、373 K が約 8.3 mm であった。このことから、冷却工程ではより高い温度で圧力を加えた条件の方が塑性変形しやすく、高密度化を促すことができる。ただし、高い温度で 2 回目の加圧を行ったとしても、従来条件で成形した BIC よりも全工程の変位量は半分以下である。結果として、加圧回数が 2 回の場合も加圧回数 1 回と同様に初期加圧力が重要な因子となり、22 MPa よりも大きな初期加圧力が必要であると考えられる。

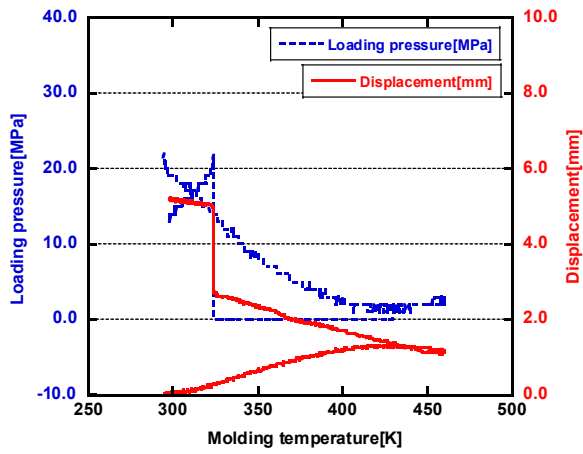


Fig. 10 Correlation between molding temperature and loading pressure or displacement (ILP: 22 MPa, SLP: 22 MPa at 323 K). (Left)

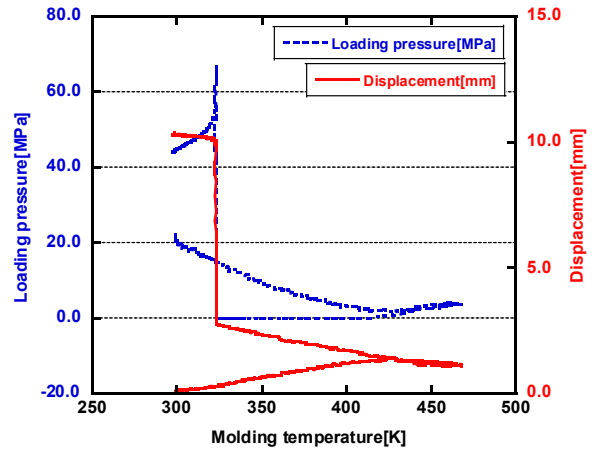


Fig. 11 Correlation between molding temperature and loading pressure or displacement (ILP: 22 MPa, SLP: 66 MPa at 323 K). (Right)

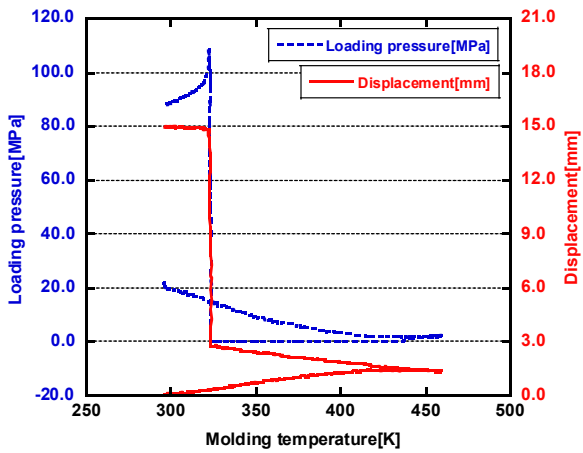


Fig. 12 Correlation between molding temperature and loading pressure or displacement (ILP: 22 MPa, SLP: 110 MPa at 323 K).

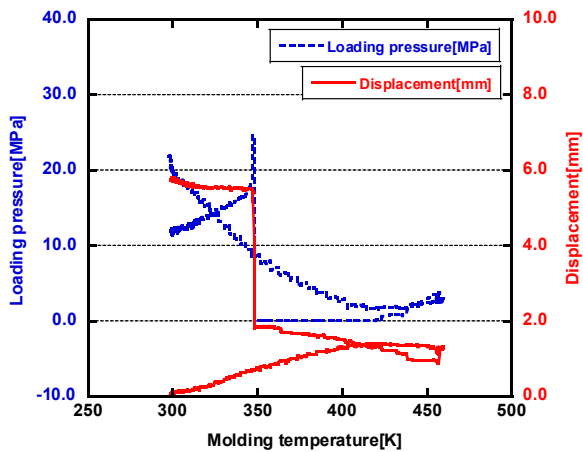


Fig. 13 Correlation between molding temperature and loading pressure or displacement (ILP: 22 MPa, SLP: 22 MPa at 348 K). (Left)

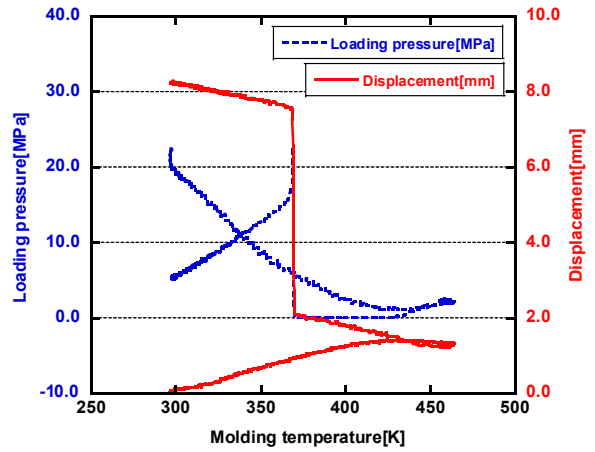


Fig. 14 Correlation between molding temperature and loading pressure or displacement (ILP: 22 MPa, SLP: 22 MPa at 373 K). (Right)

加圧条件をパラメータにしたバイオコークスの圧縮強度特性

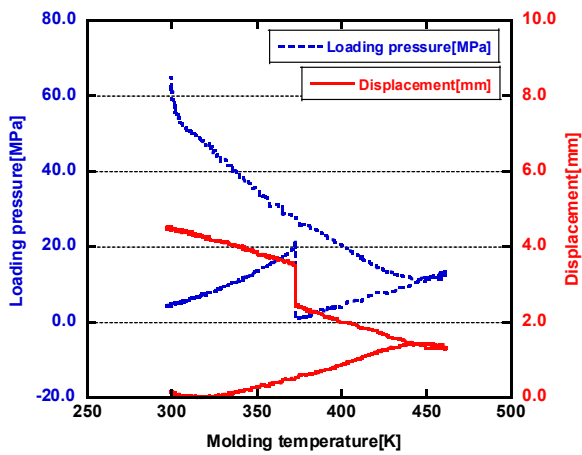


Fig. 15 Correlation between molding temperature and loading pressure or displacement (ILP: 66 MPa, SLP: 22 MPa at 373 K). (Left)

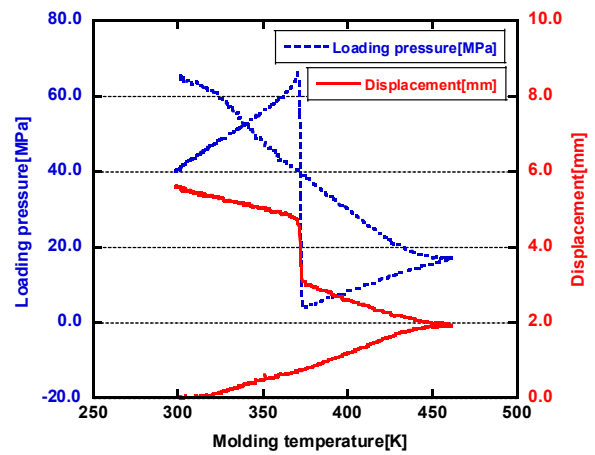


Fig. 16 Correlation between molding temperature and loading pressure or displacement (ILP: 66 MPa, SLP: 66 MPa at 373 K). (Right)

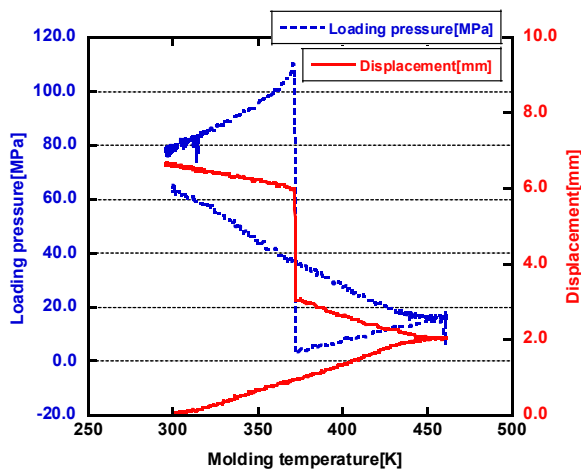


Fig. 17 Correlation between molding temperature and loading pressure or displacement (ILP: 66 MPa, SLP: 110 MPa at 373 K).

Fig. 15 ~ 17 に、加圧回数が初期加圧と成形温度 373 K における加圧の計 2 回、初期加圧力が 66 MPa、2 回目の加圧力が 22 MPa、66 MPa、110 MPa で成形したときの成形温度に対する加圧力と変位量の関係を示す。

図より、加熱工程の加圧力と変位量の推移は、すべての条件が初期加圧力 66 MPa のみの加圧条件の結果と同様であった。一方、冷却工程では、373 K での加圧時に圧力は 5 MPa 以下まで低下していることがわかる。そこに、22 MPa、66 MPa、110 MPa の圧力をそれぞれ印加したときの変位量は、22 MPa が約 1.0 mm、66 MPa が約 1.7 mm、110 MPa が約 3.0 mm であった。従来条件との比較のために、加圧力 22 MPa で原料をシリンダーに充填したときの高さを初期充填高さとして

全工程での変位量を求めると、22 MPa が約 14.0 mm、66 MPa が約 15.4 mm、110 MPa が約 16.4 mm であった。この結果から、2 回目の加圧力が 22 MPa の条件は従来条件で成形した BIC の圧密度合いには達していないことがわかる。他方、66 MPa と 110 MPa は、従来条件で成形した BIC に漸近していることがわかる。これらのことから、初期加圧力が 66 MPa の場合、冷却時の温度 373 K で 2 回目の加圧を 66 MPa 以上で行えば、BIC としての圧縮強度特性を付与できると考えられる。また、BIC 表面の黒色化の違いから、冷却時温度 373 K での高い加圧力はリグニン反応に寄与する可能性を示している。

Fig. 18 と Fig. 19 に、加圧回数が初期加圧と成形温度 373 K における加圧の計 2 回、初期加圧力が 110 MPa、

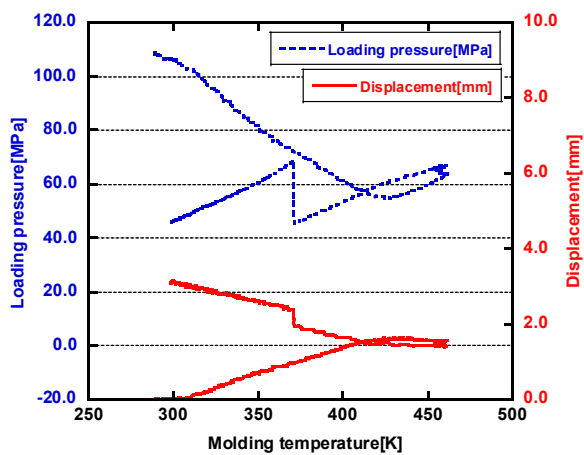


Fig. 18 Correlation between molding temperature and loading pressure or displacement (ILP: 110 MPa, SLP: 66 MPa at 373 K). (Left)

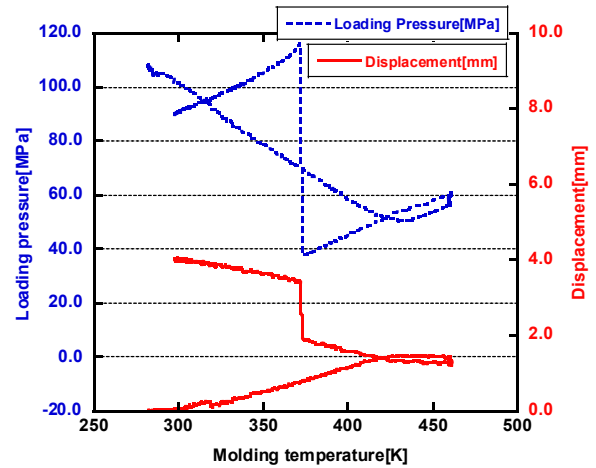


Fig. 19 Correlation between molding temperature and loading pressure or displacement (ILP: 110 MPa, SLP: 110 MPa at 373 K). (Right)

2回目の加圧力が66 MPaと110 MPaで成形したときの成形温度に対する加圧力と変位量の関係を示す。

図より、加熱工程の加圧力と変位量の推移は、すべての条件で初期加圧力110 MPaのみの加圧条件と同じ結果であった。冷却工程については、373 Kでの加圧時に圧力は約40 MPaまで低下していることがわかる。そこに、66 MPa、110 MPaの圧力をそれぞれ印加したときの変位量は、66 MPaが約0.4 mm、110 MPaが約1.5 mmであった。従来条件である加圧力22 MPaでの初期充填高さからの変位量に換算すると、全工程で66 MPaが約16.5 mm、110 MPaが約17.4 mmであったことから、従来条件で成形したBICに極めて近い、あるいは、より圧密成形がなされていることがわかる。このことから、加熱・保持工程での圧密度合いが大きいほど、含水分による原料粒子の膨潤が粒子同士の接触面積を増やすことにより、ヘミセルロースの接着、ならびにリグニン反応の進行を促すと推察される。結果として、BIC表面全体の黒色化が生じていると理解できる。

#### 加圧条件と見かけ密度

Fig. 20に、初期加圧のみ、あるいは初期加圧と2回目加圧で成形したBICの初期加圧力と見かけ密度の関係を示す。図より、加圧回数が1回ならびに2回ともに、初期加圧力が22 MPaの条件では従来方法で成形したBICの見かけ密度を超えるBICを成形することはできなかった。特に、加圧回数が1回のBICは見かけ密度が $1.0 \text{ g/cm}^3$ 程度のため、BIC表面に微少な凹凸ができ、内部にも空隙が存在する<sup>23)</sup>。これら空隙は、低温

における生物学的分解、酸素との反応による熱化学的酸化反応を誘発し、自己発熱および自然着火へと至りやすくするため、長期保存には適さない<sup>24),25)</sup>。ただし、初期加圧力が22 MPaであったとしても2回目の加圧条件が、温度373 Kで加圧力110 MPaの場合は、見かけ密度が $1.38 \text{ g/cm}^3$ であり、従来条件のBICの見かけ密度に漸近させることができている。

初期加圧力が66 MPaの場合は、加圧回数が1回のBICは見かけ密度が $1.32 \text{ g/cm}^3$ あり、高い密度を有している。また、加圧回数が1回と2回に関わらず、全ての条件の見かけ密度は $1.30 \text{ g/cm}^3$ を超えており、内部空隙が少ないため長期保存に適したBIC成形条件といえる。特に、2回目の加圧条件が、温度373 Kで加圧力66 MPaあるいは110 MPaの場合は、従来条件のBICの見かけ密度を超えている。2回目の加圧条件が、温度323 Kと348 Kで加圧力110 MPaの場合も従来条件のBICに極めて近い見かけ密度を有している。これは、初期充填時に十分に圧密されているのに加えて、初期加圧力66 MPa以上の加圧力を印加することにより、ヘミセルロースによる接着効果が現れているためと考えられる。

初期加圧力が110 MPaの場合は、全ての条件が見かけ密度 $1.40 \text{ g/cm}^3$ を超え、 $1.42 \sim 1.43 \text{ g/cm}^3$ に収束しており、極めてバイオマスの真密度に近いところまで圧密ができている。BIC内部において圧密限界にまで達している箇所では、原料同士の接着面積は最大であり、機械的接着は極大値に達していると考えられる。さらに、真密度に近いことから、分子同士の距離は最小であり、リグニンの反応性部位が近づくことによる化学的結

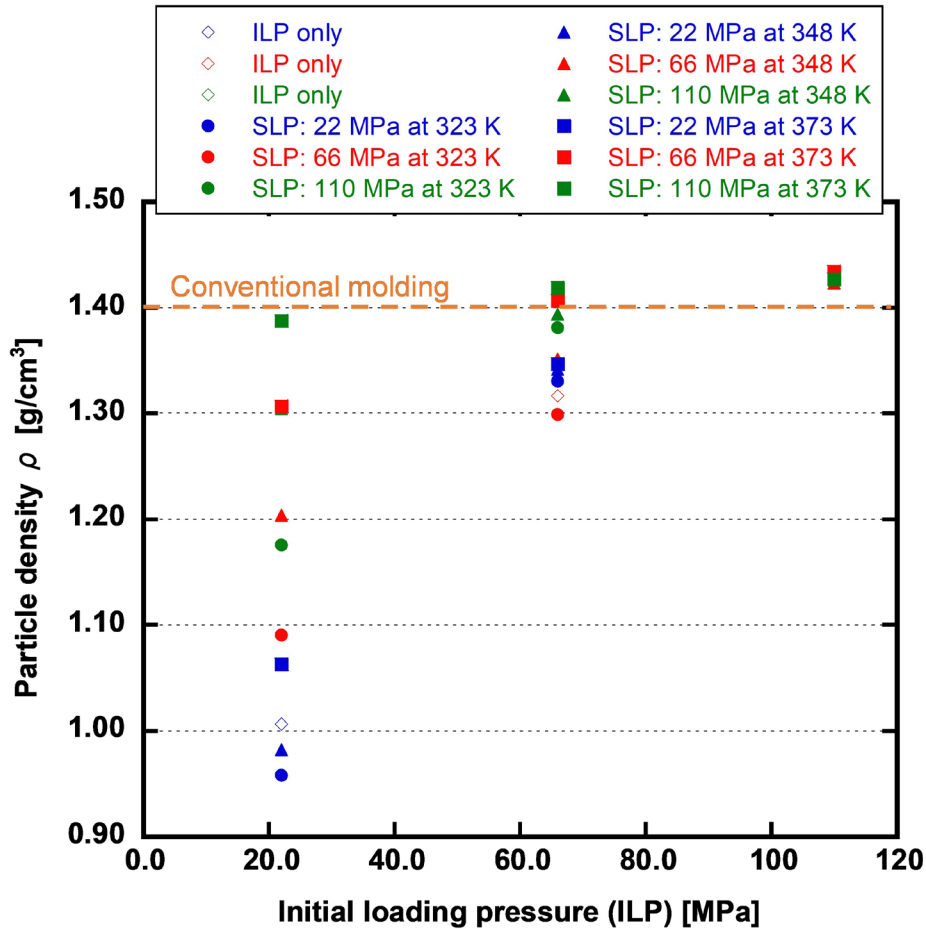


Fig. 20 Correlation between initial loading pressure and particle density.

合力ならびに原料分子間の結合力が極めて大きいと洞察される。このように、初期加圧力を 110 MPa に高めた加圧条件は、BIC 内の局所部分では接着力が最大値に漸近している可能性を示唆している。また、充填時に圧力 110 MPa を 1 回加えたのみの加圧条件は、大きい接着力を有する最も簡素化した条件といえる。

#### 見かけ密度と最大圧縮強度

Fig.21 に、各加圧条件で成形した BIC の見かけ密度と最大圧縮強度との関係を示す。図より、見かけ密度は約 1.43 g/cm<sup>3</sup>、最大圧縮強度は約 148 MPa が極大値となっている。特に、従来の成形条件で成形した BIC を超える領域の見かけ密度が 1.40 g/cm<sup>3</sup> 以上、最大圧縮強度が 110 MPa 以上の BIC は、先述した圧密限界にあるために、十分な接着力と化学的反応の効果が生じ、圧縮強度が大きくなっていると推察する。さらに、初期加圧力として 110 MPa を印加した条件では、2 回目の加圧力が 110 MPa の場合、高い温度で加圧すると圧縮強度が低下する傾向が見られる。一方、2 回目の加圧力が 66

MPa の場合は、加圧時の温度に関わらず、圧縮強度はほぼ一定値となっている。このように、2 回目の加圧力 110 MPa で圧縮強度に差が生じるのは、リグニンの軟化温度と加圧力の大きさが影響していると考えられる。リグニンは、含水率 7 mass% では約 373 K で軟化を始める<sup>17,18)</sup>。すなわち、冷却時には 373 K 付近からリグニンの硬化が始まり、その過程で変形力を加えることにより残留ひずみが生じるものと理解できる。また、接着成分であるリグニンやヘミセルロースの硬化が十分ではない状態で最大圧縮強度に近い 110 MPa の加圧力を加えることも構造欠陥の発生を促すものと考えられる。

さらに、図から見かけ密度が増加するにつれて最大圧縮強度が直線的に増加する 1 次関数の関係が見て取れる。この関係を表す実験相関式は次式となる。

$$\sigma = 268 \rho - 251$$

ここで、 $\rho$  [g/cm<sup>3</sup>] は見かけ密度を表し、 $\sigma$  [MPa] は最大圧縮強度を表す。さらに、初期加圧力は、見かけ

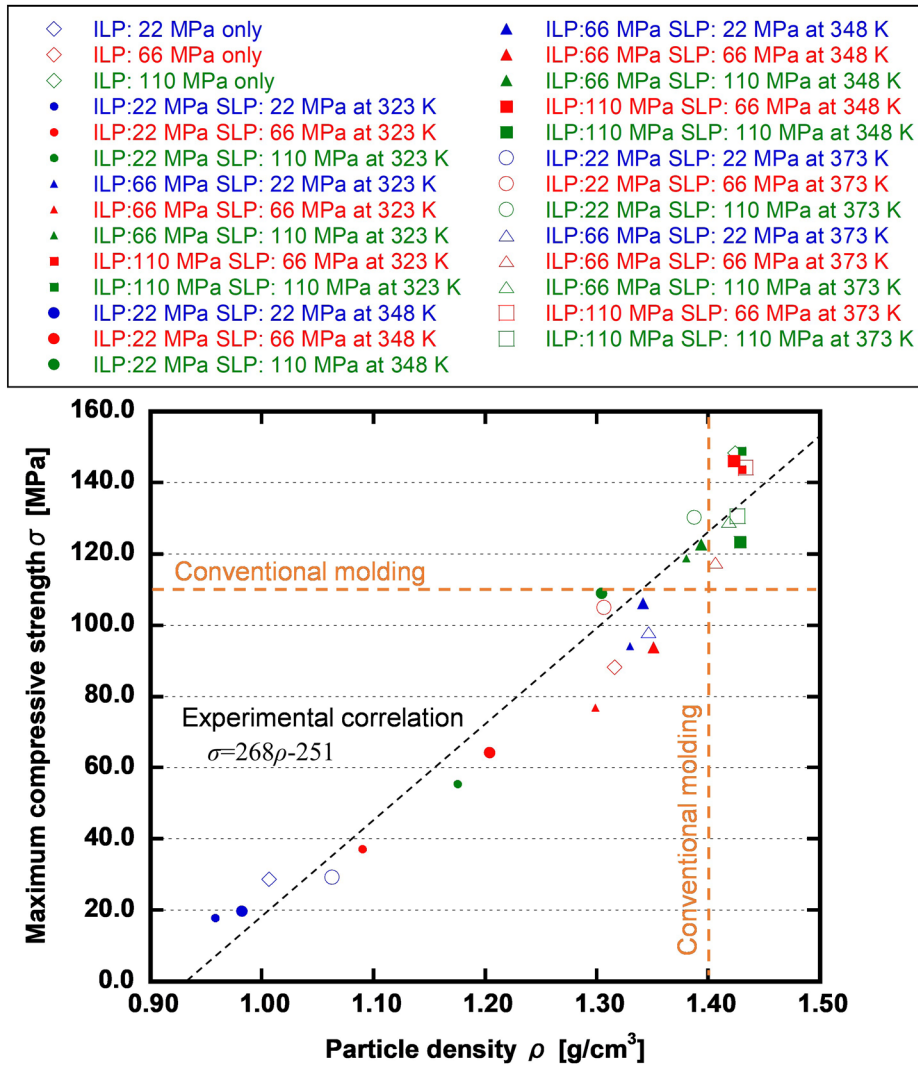


Fig. 21 Correlation between particle density and compressive strength. 110 MPa at 373 K. (Right)

密度および最大圧縮強度と正の相関関係にある。これは、成形工程中の加圧が2回までであれば、加圧力の大きさ、加圧するときの温度で見かけ密度を制御することができ、圧縮強度の予測が可能となることが考えられる。これにより、見かけ密度を基にしたBIC生産管理ができる可能性を示しており、今後、さらに加圧条件を検討することによって安定した品質を保ったBICの大量生産へとつなげることができる可能性を有している。

**【結 言】**

本研究では、再生可能エネルギーの一つであるバイオマスを原料として輸送・貯蔵性に優れたBICの大量生産に根ざした研究を行った。4つの工程を持つBIC成形において、従来の成形では加圧力を一定に維持しながら成形していた方法を、加圧回数、加圧力の大きさ、加圧

するタイミングといった加圧条件をパラメータに実験を行い、新たな知見を得たので以下に示す。

- (1) 加圧回数が初期加圧の1回みの場合は、加圧力が22 MPaと66 MPaは冷却過程で0 MPaに達しており、22 MPaではスギBIC表面の黒色化は生じていないことがわかった。また、見かけ密度は22 MPaが1.0 g/cm<sup>3</sup>、66 MPaが1.32 g/cm<sup>3</sup>と従来の成形方法によるBICの見かけ密度1.40 g/cm<sup>3</sup>に及んでいないことがわかった。
- (2) 初期加圧力が22 MPa、66 MPa、加圧回数が2回で成形したBICは、2回目の加圧温度に関わらず、加圧力が大きくなるにつれて高さが低くなり、表面の黒色化が進行していることがわかった。また、初期加圧力が22 MPaで、2回目の加圧温度373 K、加圧力110 MPaの条件は、見かけ密度が1.38 g/cm<sup>3</sup>であり、従来条件のBICの見かけ密度

に漸近することがわかった。

- (3) 初期加圧力が 22 MPa で成形したスギ BIC の見かけ密度は、加圧回数ならびに 2 回目の加圧条件に関わらず、従来条件で成形したスギ BIC の見かけ密度よりも低くなることがわかった。
- (4) 初期加圧力が 66 MPa で成形したスギ BIC の見かけ密度は  $1.30 \text{ g/cm}^3$  以上であり、2 回目の加圧温度 373 K で加圧力 66 MPa あるいは 110 MPa の条件は、従来条件の BIC の見かけ密度を超えることがわかった。
- (5) 加圧回数が初期加圧力 110 MPa の 1 回のみの場合、スギ BIC の表面全体が黒色化し、見かけ密度は  $1.42 \text{ g/cm}^3$ 、最大圧縮強度は 148 MPa と従来の BIC よりも見かけ密度、圧縮強度ともに上回ることがわかった。また、加圧力 110 MPa を充填時に 1 回加えたのみの条件が、工程を簡素化しつつ、高い圧縮強度を発現する条件といえる。
- (6) 初期加圧力 110 MPa の BIC は、2 回目の加圧条件に関わらず高さや黒色化の割合は変わらないことがわかった。見かけ密度は全ての条件で  $1.42 \sim 1.43 \text{ g/cm}^3$  であった。
- (7) 各加圧条件で成形したスギ BIC は、見かけ密度は約  $1.43 \text{ g/cm}^3$ 、最大圧縮強度は約 148 MPa で極大値となることがわかった。また、見かけ密度と最大圧縮強度との関係は、実験相関式  $\sigma = 268\rho - 251$  の 1 次関数で表すことができることがわかった。

## 【謝 辞】

本研究は、近畿大学理工学部機械工学科（当時）川合陸登氏、に多大な協力をいただいた。ここに記し、謝意を表す。

## 【参考文献】

- 1) T. Toichi, S. Sudo, T. Nogami, N. Akiyama, T. Abiru, R. Takeishi, N. Hatasa and K. Yanagida: "Japan's resource diplomacy and energy cooperation", The Japan Institute of International Affairs, (2016) , 61-104. (in Japanese)
- 2) Y. Matsuo, R. Komiyama, Y. Nagatomi, S. Suehiro, Y. Shibata, N. Doi, M. Aoshima, Z. Lu, M. Soufukuwaki, T. Hachiuma, M. Kako, K. Sugii, Y. Morita and K. Ito: "Energy Supply and Demand Analysis for Asia and the World up to 2035", 27th Conference on Energy, Economy, and Environment, (2011) . (in Japanese)
- 3) International Energy Agency, International Renewable Energy Agency, United Nations Department of Economic and Social Affairs, World Bank, World Health Organization: "Tracking SDG7: The Energy Progress Report 2021", (2021) .
- 4) United Nations: "Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development", (2015) .  
<https://sdgs.un.org/2030agenda>
- 5) Agency for Natural Resources and Energy: "6th Strategic Energy Plan", (2021) . (in Japanese)
- 6) Cabinet Office: "Cross-ministerial Strategic Innovation Promotion Program Energy Carrier Research and development Plan", (2018) . (in Japanese)  
[https://www8.cao.go.jp/cstp/gaiyo/sip/keikaku/4\\_enekyari.pdf](https://www8.cao.go.jp/cstp/gaiyo/sip/keikaku/4_enekyari.pdf)
- 7) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries of Japan: "Outline of the New Basic Plan for the Promotion of Biomass Utilization", (2022) .  
<https://www.maff.go.jp/j/shokusan/biomass/attach/pdf/index-23.pdf>
- 8) AI. Osman, ZY. Lai, M. Farghali, CL. Yiin, AM. Elgarahy, A. Hammad, I. Ihara, AS. Al-Fatesh, DW. Rooney and PS. Yap: "Optimizing biomass pathways to bioenergy and biochar application in electricity generation, biodiesel production, and biohydrogen production", Environmental Chemistry Letters, 21 (2023) , 2639-2705.
- 9) A. Anand, S. Pathak, V. Kumar and P. Kaushal: "Biochar production from crop residues, its characterization and utilization for electricity generation in India", J. Cleaner Production, 368 (2022) .  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133074>
- 10) S. Hayashi, Y. Hiraiwa, N. Ooi and S. Murata: "Development of torrefied pellet: From the study of laboratory scale to the operation of commercial plant", J. Japan Institute of Energy, 101 (2022) 27-37. (in Japanese)
- 11) DCC. Ceballos, K. Hawboldt and R. Hellleur: "Effect of production conditions on self-heating propensity of torrefied sawmill residues", Fuel, 160 (2015) , 227-237.
- 12) T. Wongthonglueang, P. Rousset, JM. Commandre, L. Van De Steene and J. Valette: "Spontaneous combustion of wheat straw residue at different cooling temperatures: Combined effect of water sorption and air oxidation", Thermochemica Acta, 712 (2022) .  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179216>
- 13) K. Ohashi, K. Sasauchi, S. Mizuno, T. Ida and M. Fuchihata: "Thermal Properties of Biocoke for Safety Storage", J. Smart Processing, 5-3 (2016) , 198-206. (in Japanese)
- 14) S. Cherdleattikul, Y. Morisawa, N. Tagami-Kanada and T. Ida: "FTIR and chemometric study of densified solid biofuel produced under subcritical water conditions and its compressive strength affected by lignocellulose substances", Fuel, 342 (2023) .  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127835>
- 15) NSK. Baharin, N. Tagami-Kanada, S. Cherdkeattikul, H.

- Hara and T. Ida: "Effects of repetitive production on the mechanical characteristic and chemical structure of green tea bio-coke", *Renewable Energy*, 222 (2024) .  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119926>
- 16) S. Mizuno, T. Ida, M. Fuchihata, K. Namba, A. Kakosaka, and O. Fujita: "Formation characteristics of high-density and high-hardness new briquette based on herby biomass", *J. Japan Institute of Energy*, 91-1 (2012) 41-47. (in Japanese)
- 17) N. Takamura: "Studies on hot pressing and drying process in the production of fibreboard. III. Softening of fibre components in hot pressing of fibre mat", *J. Wood Science*, 14-2 (1968) 75-79.
- 18) Y. Furuta: "Rheological behavior and thermal properties of wood", *Materials science and technology*, 42-3 (2005) 15-20.
- 19) WP. Abasolo, M. Yoshida, H. Yamamo and T. Okuyama: "Influence of structure and chemical composition on thermal softening of Palasan canes (*Calamus merrillii*)", 26-3 (2005) 363-374.
- 20) MY. Chen, B. Coasne, R. Guyer, D. Derome and J. Carmeliet: "Role of hydrogen bonding in hysteresis observed in sorption-induced swelling of soft nanoporous polymers", *Nature Communications*, 9 (2018) .  
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-05897-9>
- 21) A. Mihranyan, AP. Llagostera, R. Karmhag, M. Stromme and R. Ek: "Moisture sorption by cellulose powders of varying crystallinity", *Int'l J. Pharmaceutics*, 269-2 (2004) 433-442.
- 22) K. Kulasinski, R. Guyer, D. Derome and J. Carmeliet: "Poroelastic model for adsorption-induced deformation of biopolymers obtained from molecular simulations", *Physical review e*, 92-2 (2015) .  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.022605>
- 23) T. Ida, R. Takagi, S. Mizuno, E. Sanchez Jr. and K. Namba: "A study on the physical properties as affected by formation conditions of high density bio-solid fuel made from green tea", *J. Smart Processing*, 2-2 (2013), 83-87. (in Japanese)
- 24) T. Ida: "Next-generation solid bioenergy; combustion behavior of bio-coke in melting furnaces and movements in developing new solid bio-fuel for carbon neutral society formation", *J. Combustion Society of Japan*, 64-209 (2022), 237-244. (in Japanese)
- 25) M. Ashizawa, M. Otaka, T. Shoji, A. Yamaguchi and H. Yamamoto: "Study on self-heating behavior of carbonized woody biomass during storage", *J. Japan Solar Energy Society*, 48-1 (2022) , 69-78. (in Japanese)

# 循環型カーボンニュートラルの支えとなる 固体バイオ燃料の長期安定貯蔵特性

鈴木 隆

(近畿大学工業高等専門学校)

水野 諭、井田 民男

(近畿大学バイオコークス研究所)

## 【緒言】

多くの固体試料は、酸素、熱、水、光、放射線などの環境要因によって経年劣化が進行することが広く認識されている。この劣化は、特に医薬品や炭素素材などの化学薬品において重要であり、これらの物質は我々の日常生活に直接的な影響を与えるため、安定性に関する詳細な知見が求められる。従来の劣化評価には、UV-VIS<sup>1)</sup> (紫外可視分光法)、HPLC<sup>2)</sup> (高速液体クロマトグラフィー) が広く用いられてきたが、信頼性の高いデータを得るためには長期間の測定が必要であり、さらに分析時間を短縮するためには高温での加速試験が不可欠であった。その結果、室温での安定性を予測するには、高温領域からの外挿が必要とされた。このような手法の限界を克服するために、熱流束型等温カロリメトリー (TAM)<sup>3-6)</sup> などの等温カロリメトリー技術が注目されている。等温カロリメトリーは、化学的および物理的変化を高感度で検出できるうえ、非常に遅い反応速度に伴う熱変化を観測可能であり、保管温度に近い条件での測定が可能である。本研究では、等温カロリメトリーの利点を活かし、試料の劣化挙動を正確に評価した例を紹介する。

## 【熱流束 - 時間曲線の測定】

TAM (微小熱量計) を用いた 1 次反応の観測では、反応速度が反応物の濃度 (または量) に比例するため、熱流束 (単位時間あたりの熱量変化) が時間とともに指数関数的に減少する特徴が見られる。1 次反応<sup>7), 8)</sup> では、反応速度は反応物の濃度  $[A]$  に比例し、式(1)で表される。

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (1)$$

ここで、 $k_1$  は 1 次反応の反応速度定数である。

TAM の出力である熱流束  $\Phi$  は発生する熱の速度に比例するため、1 次反応においては式(2)で表される。

$$\Phi = k_1 [A] \Delta H \quad (2)$$

ここで、 $\Delta H$  は反応のモルエンタルピーである。この式から熱流束が反応物の濃度  $[A]$  に比例することがわかる。

反応が進行するにつれ、反応物の濃度  $[A]$  が時間経過に伴い減少するため、熱流束  $\Phi$  も指数関数的に減少する。この関係は式(3)で表される。

$$\Phi(t) = \Phi_0 e^{-k_1 t} \quad (3)$$

ここで、 $\Phi_0$  は初期の熱流束である。この式より、1 次反応における熱流束が時間とともに指数関数的に減少することが確認できる。

TAM による 1 次反応の観測では、熱流束のグラフは通常、反応開始直後に急激に立ち上がり、その後徐々に減少して最終的にゼロに近づく形状を示す。この挙動は、反応物の消費とともに反応速度が減少する 1 次反応の特徴を反映している。

TAM を用いた 0 次反応の観測では、反応速度が一定であるため、発生または吸収される熱量も時間に対して一定となる。したがって、TAM で測定される熱流束は、反応が進行している間は一定の値を示し、反応開始から終了までほぼ直線的な熱流束のグラフとして観察される。

反応物が消費され尽くした時点で反応が終了し、この瞬間に熱流束は急激にゼロに近づく。これにより、グラフ上では急激な熱流束の減少が見られ、0 次反応の特徴的な終了パターンとして観察される。

TAMで測定される熱流束の絶対値は、0次反応の速度定数  $k_0$  と反応エンタルピー変化  $\Delta H$  に依存する。速度定数やエンタルピー変化が大きい場合、より高い熱流束が観察され、熱流束  $\Phi$  は式(4)で表される。

$$\Phi = k_0 \Delta H \quad (4)$$

ただし、測定条件や試料の均一性によって、実際の熱流束が完全に一定とならない場合がある。0次反応の理論的モデルにおいては、理想的に一定の熱流束が観察されるが、試料の反応系が不均一であったり熱拡散が不十分であったりする場合、熱流束に変動が生じる。この場合、測定データの解釈には慎重を要する。

本研究では、TAMを用いた熱流束曲線の測定例として、そば殻を原料とするバイオコークスの測定結果を報告する。使用したバイオコークスは、そば殻を粉碎し、直径6 mmの金型に0.25 gの粉末を充填後、42 MPa、463 Kで110秒間の加熱加圧成形により、製造した<sup>9-11)</sup>。

測定は、等温微小熱量計(TAM IV)内で精密に温度制御された環境に試料を静置し、一定温度下での熱流束の時間経過に伴う変化を観察した。測定は、298 Kから363 Kにおいて実施し、特に1次反応および0次反応の熱流束の特徴が顕著に観測できた343 Kおよび303 Kの2つの温度の測定結果についてバイオコークス1 gあたりに換算した熱流束  $\Phi_g$  を Fig. 1 に示す。

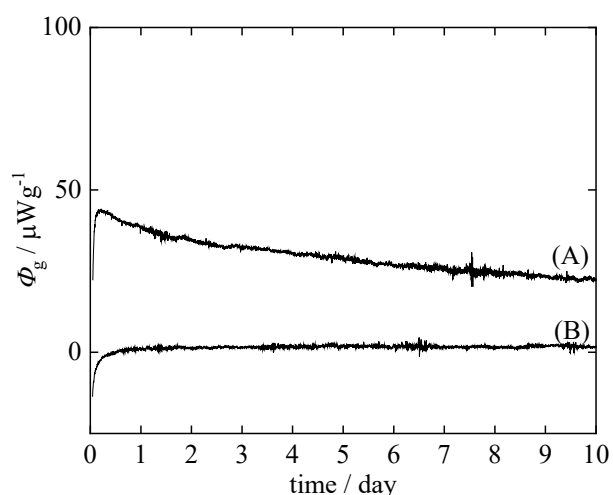


Fig. 1 Heat flux curve for buckwheat hull bio-coke: (A) ; 343.15 K, (B) ; 303.15 K.

343 Kにおける熱流束曲線は、測定開始直後に急激な上昇を示し、その後、指数関数的に減少する挙動を示し

た。この挙動は、典型的な1次反応の特徴である。その後、熱流束は漸次減少し、最終的に一定値へと収束することが確認された。この結果から、測定初期においては、バイオコークス表面で酸化が1次反応として急速に進行するとともに、酸素がバイオコークス内部へとゆっくり浸透し、内部においても酸化反応を引き起こしていることが示唆される。さらに、熱流束が時間経過に伴い一定値に収束することから、この一定値は内部の酸化が0次反応として進行していることを示していると考えられる。

一方、303 Kにおける熱流束は、測定開始後速やかに一定値に収束した。この挙動は、バイオコークス内部への酸素の浸透によって生じた酸化熱が観測されたためと推察され、0次反応として解釈することができる。

Fig. 1に示した熱流束の挙動から、高温条件下(343 K)では表面酸化反応が1次反応として顕著に進行する一方で、低温条件下(303 K)では表面および内部の酸化速度に差が生じにくいことが示された。これらの結果から、熱流束は温度依存性を明確に示すことが確認された。

## 【反応速度定数の決定】

TAMによる熱流束曲線と反応速度定数の関係は、反応次数に応じて異なる取り扱いが必要となる<sup>12-15)</sup>。前セクションで述べたように、1次反応の場合、熱流束-時間曲線は指数関数的な減少を示すため、式(3)で表される。両辺に自然対数を取ると、線形化された式(5)が得られる。よって、実測した熱流束値から  $t - \ln \Phi$  グラフを作成することで、その傾きから1次反応の反応速度定数が算出可能である。

$$\ln \Phi(t) = \ln \Phi_0 - kt \quad (5)$$

一方で、0次反応においては、熱流束は一定値を示すため、式(4)で表される。ここで、式中の  $\Delta H$  は反応エンタルピーであり、0次反応の反応速度定数を求めるためには、あらかじめ  $\Delta H$  を別途決定しておく必要がある。

前述のそば殻由来のバイオコークスにおけるTAM測定の熱流束を解析例として挙げる。今回測定した各温度におけるバイオコークス1 gあたりに換算した熱流束  $\Phi_g$  を Fig. 2 に示す。

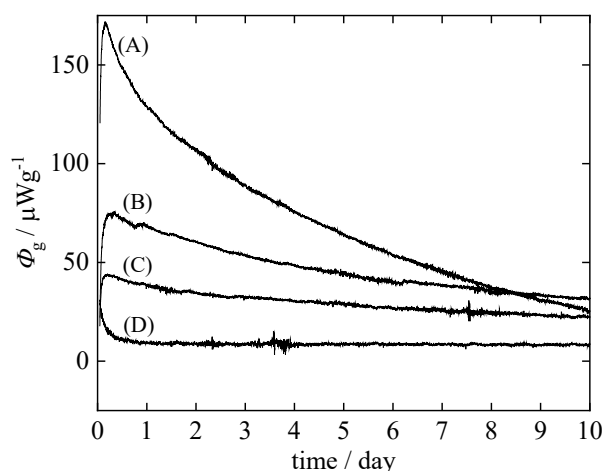


Fig. 2 Heat flux curve for buckwheat hull bio-coke:(A); 363.15 K,(B); 353.15 K,(C); 343.15 K,(D); 323.15 K.

Fig. 2 より、測定開始直後に急激な熱流束の上昇後に減衰が見られたが、これはバイオコークス表面の酸化反応を反映していると考えられる。表面の酸化反応を著しく反映している測定開始後1日から3日の熱流束曲線について式(5)を用いてグラフを作成し、傾きからバイオコークス表面の反応速度定数を算出した。その結果を Table 1 に示す。

Table 1 First-order reaction rate constant reflecting the oxidation reaction on the surface of buckwheat hull bio-coke.

$T/K$	$10^6 k/s^{-1}$
323.15	$0.455 \pm 0.014$
343.15	$0.979 \pm 0.004$
353.15	$1.401 \pm 0.001$
363.15	$2.140 \pm 0.002$

Fig. 2 に示す通り、323 K から 353 K の温度範囲において、測定開始後の熱流束は徐々に収束し、最終的に一定値を示す挙動が観察された。この現象は、バイオコークス表面における酸化反応（1次反応）が時間経過とともに収束し、内部への酸素浸透を反映した0次反応による発熱が相対的に顕著となるためであると推察される。これにより、測定開始直後の段階に比べて、0次反応に起因する熱流束が優勢となることが示唆される。この段階では、別途決定した反応エンタルピー ( $\Delta H$ ) を用いることで、式(4)に基づき0次反応の反応速度定数を算出することが可能である。しかし、熱流束が収束する挙動を詳細に評価するためには、長時間の測定が必要とな

る。この点を考慮し、測定開始直後に1次反応の兆候が認められない 298 K から 313 K の温度範囲については、0次反応として解析を行った。これらの温度領域における熱流束と時間の関係を示したグラフを Fig. 3 に示す。

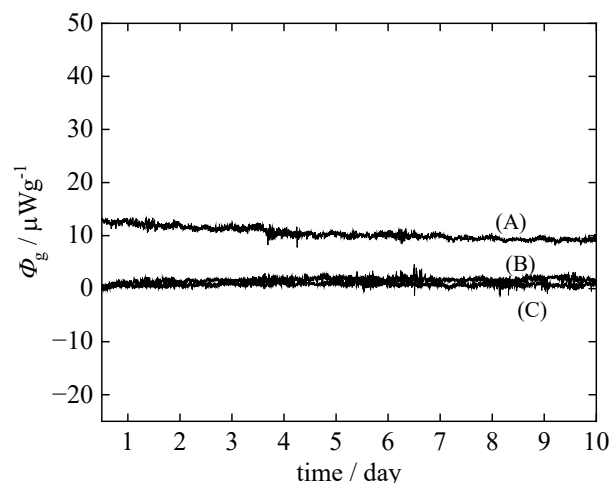


Fig. 3 Heat flux curve for buckwheat hull bio-coke:(A); 313.15 K,(B); 303.15 K,(C); 298.15 K.

式(4)の通り、0次反応の解析には測定試料の反応エンタルピー  $\Delta H$  が必要であり、これを別途測定した結果、試料 1 g 当たり換算した比エンタルピーは  $\Delta_g H = 15 \text{ kJg}^{-1}$  であった。この値を用いて計算した 298 K から 313 K における0次反応の反応速度定数を Table 2 に示す。

Table 1 に示した1次反応速度定数と Table 2 に示した0次反応速度定数の比較から、バイオコークス表面における酸化反応は、内部での酸化反応と比較して著しく進行することが明らかとなった。一方、1次反応速度定数は 323 K から 363 K の間で約5倍増加したのに対し、0次反応速度定数は 298 K から 313 K の間で約15倍の増加を示した。これらの結果から、温度上昇に伴う反応速度への影響は、内部酸化の方が表面酸化に比べて顕著であることが示唆された。

Table 2 Zero-order reaction rate constant reflecting the oxidation reaction on the internal of buckwheat hull bio-coke.

$T/K$	$10^{10} k/s^{-1}$
298.15	$0.467 \pm 0.004$
303.15	$1.172 \pm 0.003$
313.15	$6.160 \pm 0.002$

## 【活性化エネルギー及び頻度因子の決定】

反応速度定数  $k$  と活性化エネルギー  $E_a$ 、および頻度因子  $A$  との関係は、アレニウス式<sup>16-18)</sup>を用いて式(6)の様に表される。

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6)$$

ここで、 $k$  は反応速度定数、 $A$  は頻度因子、 $E_a$  は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。アレニウス式は、反応速度定数の温度依存性を記述するための基本的なモデルとして広く用いられている。活性化エネルギー  $E_a$  は、反応が進行するために必要な最小エネルギーであり、反応物が生成物へと変化する過程において越えなければならないエネルギー障壁を意味する。活性化エネルギーが高い反応ほどエネルギー障壁が大きいため、同一条件下では反応速度定数  $k$  が低くなる傾向がある。すなわち、 $E_a$  が小さい反応ほど、反応は進行しやすいことを意味する。

頻度因子  $A$  は、反応物分子が正しい方位で衝突し、反応が生じる確率に関係する定数である。具体的には、分子が有効な衝突をする頻度を示し、これは反応物の配向や反応条件にも依存する。頻度因子が大きい反応は、反応速度定数  $k$  も大きく、より反応が進行しやすいことを意味する。

アレニウス式より、温度  $T$  の上昇に伴い、指数項  $Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$  の値が増加するため、反応速度定数  $k$  は増大する。これは、温度が高まることで分子の運動エネルギーが増加し、活性化エネルギーを超えるエネルギーを持つ粒子数が増えるためである。

アレニウス式を変形すると、式(7)に示す線形式<sup>19)</sup>が得られる。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7)$$

この式により、 $\ln k$  を  $\frac{1}{T}$  に対してプロットすることで直線が得られ、その傾きは  $\frac{E_a}{R}$ 、切片は  $\ln A$  に相当する。このアレニウスプロットを用いることで、反応速度定数の温度依存性を解析し、実験的に得られたデータから活性化エネルギー  $E_a$  と頻度因子  $A$  を決定することが可能である。

アレニウス式は、反応速度定数を活性化エネルギーや頻度因子といった反応の基礎的特性に関連付け、温度依

存性を考慮した反応速度の変化を予測するための重要なツールである。アレニウスプロットを活用することで、温度変化による反応速度の影響を定量的に評価し、さらに反応機構に関する理解を深めるための手がかりを得ることができる。

Table 3 T-1 and  $\ln k$  data of buckwheat husk bio-coke applied to the Arrhenius plot.

$T/K$	$10^3 T^{-1}/K^{-1}$	$\ln k$
Zero order reaction		
298.15	3.35	-23.8
303.15	3.29	-22.9
313.15	3.19	-21.2
First order reaction		
323.15	3.09	-14.6
343.15	2.91	-13.8
353.15	2.83	-13.5
363.15	2.75	-13.1

## 【半減期の決定】

半減期は化学反応の速度論において重要な指標であり、特定の反応物の濃度が初期濃度の半分に減少するまでの時間を示す。この概念は放射性同位体の崩壊速度評価に加え、薬物の体内代謝、食品や化学製品の安定性評価にも広く応用され、さらに環境科学や生物学における濃度変化評価にも用いられる<sup>19), 20)</sup>。

1次反応(反応速度が反応物濃度に比例する場合)において、半減期は初期濃度に依存せず、式(8)で与えられる。

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad (8)$$

ここで、 $k$  は反応速度定数であり、反応速度定数  $k$  が大きいほど半減期  $t_{\frac{1}{2}}$  が短くなることを意味する。

0次反応の場合、TAMの出力は時間ごとの熱発生速度 J/s として記録され、反応速度に比例する。0次反応ではこの速度が一定であるため、反応エンタルピー変化を  $\Delta H$  とすると、反応速度定数  $k$  は式(9)で求められる。

$$k = \frac{\phi (=dq/dt)}{\Delta H} \quad (9)$$

0次反応における半減期は初期濃度(または量)に依存し、式(10)で与えられる。

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (10)$$

ここで、 $[A]_0$  は反応物の初期濃度（または量）を示す。従って、事前に初期濃度（または量）が既知であれば、式 (10) により半減期  $t_{\frac{1}{2}}$  を算出することが可能である。TAM を用いた測定では、試料全体の反応可能な熱量（総熱量  $Q_{total}$ ）が分かっている場合、初期濃度  $[A]_0$  を式 (11) で求めることができる<sup>21)</sup>。

$$[A]_0 = \frac{Q_{total}}{\Delta H} \quad (11)$$

今回の測定では得られた熱流束値を試料 1g あたりに換算しているため、 $Q_{total}$  と試料 1 g あたりの反応エンタルピー  $\Delta H$  は同じであるので、初期濃度は  $[A]_0 = 1$  である。

そば殻バイオコークスの表面酸化反応における任意の温度での 1 次反応速度定数から、1 次反応の半減期を求める式(8)にこれらの速度定数を代入し任意の温度におけるバイオコークス表面の酸化による半減期を算出した。この解析により、1 次反応が検出されにくい室温以下の温度におけるバイオコークス表面酸化反応の半減期を推定することが可能となり、バイオコークスの貯

蔵条件に関する考察を行う上でも有用な情報を提供する。本報告では式(8)から算出した半減期の温度依存性を Fig. 7 に示す。

Fig. 7 に示す結果から、そば殻バイオコークスの表面酸化に伴う半減期は温度の上昇により指数関数的に減少することが確認された。具体的には、273 K での半減期は 230 日であるのに対し、373 K ではわずか 3 日まで短縮し、高温条件下ではバイオコークス表面の酸化が顕著に進行することが示された。

また、前セクションで求めた 0 次反応モデルに基づき、内部酸化に関する反応速度定数を用いて式 (10) から半減期を算出した結果を Fig. 8 に示した。

Fig. 8 より、273 K および 283 K の半減期はそれぞれ 57000 年および 7000 年、293 K から 303 K の室温付近においても半減期が 200 年から 1000 年と非常に長いことが明らかとなった。これは、内部酸化による劣化が極めて緩やかであり、バイオコークスを長期間安定的に保管できることが示唆している。一方で、温度が上昇すると内部酸化の進行が顕著となり、323 K での半減期は約 5 年、333 K では約 1 年にまで短縮されることが明らかとなった。これにより、高温条件下ではバイオコークスを長期間安定的に保管することが困難であることが示された。

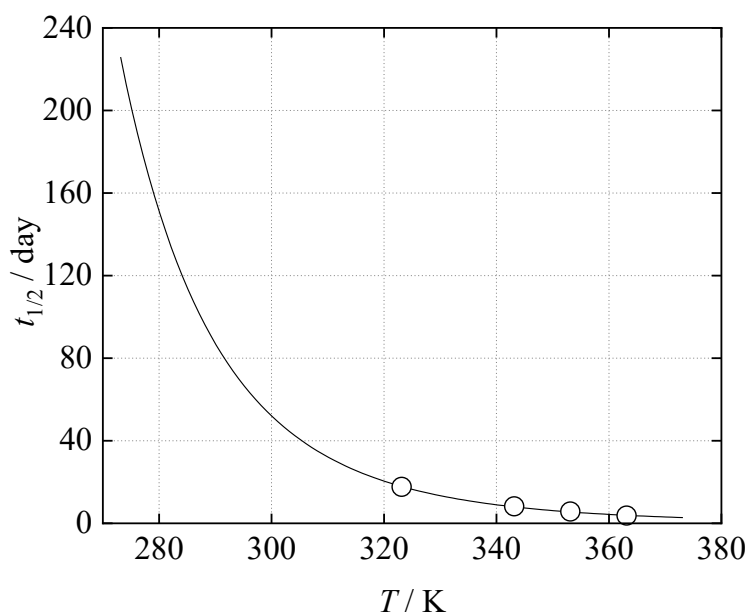


Fig. 7 Relationship between the half-life of the first-order reaction rate and temperature for the surface oxidation of buckwheat husk bio-coke.

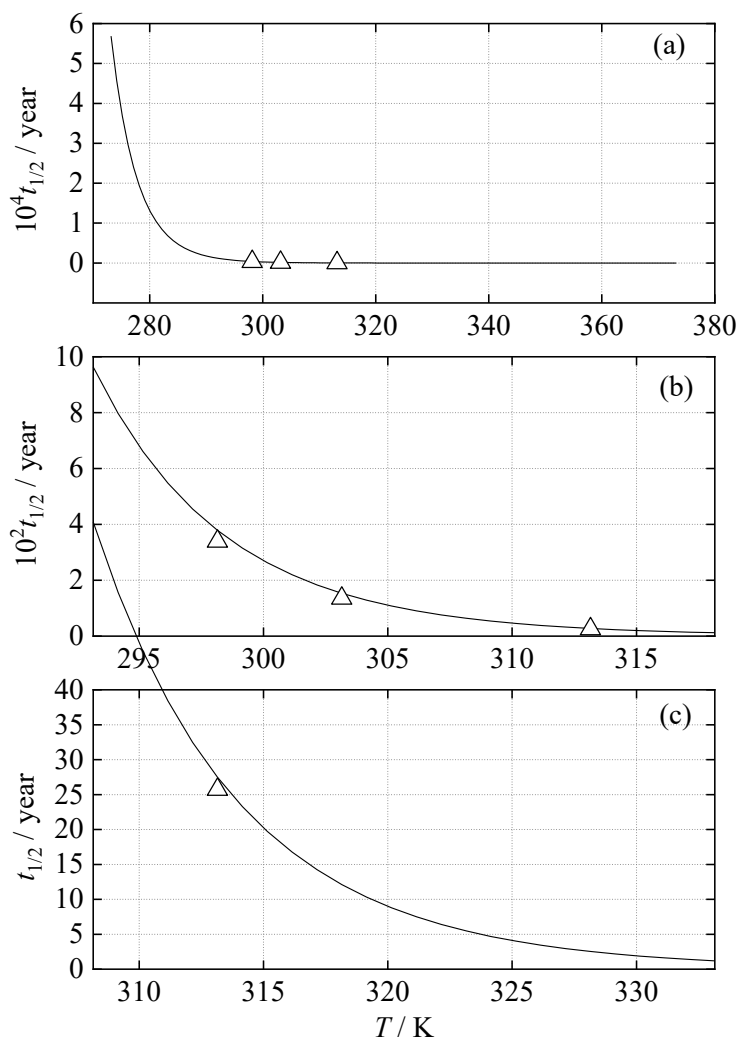


Fig. 8 Relationship between the half-life of the zero-order reaction rate and temperature for the internal oxidation of buckwheat husk bio-coke:(a); from 273 K to 373 K,(b); enlarged view from 293 K to 318 K, (c); enlarged view from 308 K to 333 K.

### 【おわりに】

本研究では、物質の安定性を評価する手段として微小熱量計 (TAM: Thermal Activity Monitor) を用いた手法について、具体的な事例を交えながら検討を行った。TAM を使用する主な利点として、以下の点が挙げられる：

1. 高感度で微小な熱変化を測定できるため、正確な熱流束データを短時間で取得・解析できる。
2. 得られたデータを基に、反応次数や反応速度定数を決定することが可能である。
3. ナノワットレベルのエネルギー変化を直接測定できるため、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) な

どを用いた高温条件での長時間の加速試験を必要とせず、目的とする温度における劣化挙動を直接評価できる。

本研究では、固体試料であるそば殻バイオコークスについて、表面および内部酸化に伴う劣化挙動を詳細に解析した。TAM を用いることで、試料の形状や状態に依存することなく、非破壊的に短時間で反応過程全体における熱変化を測定できることを示した。この特性により、本手法は固体試料のみならず、液体や多相系を含む広範な試料に適用可能であることが示唆された。さらに、この手法は安定性試験の高度化に寄与する可能性が高く、幅広い応用が期待される。

## 【謝 辞】

本研究の一部は、令和5年度高等専門学校スタートアップ教育環境整備事業<sup>21)</sup>により導入された微小熱量計(TAM)を用いて得られたデータに基づいています。測定機器の導入に際し、多大なるご尽力をいただいた近畿大学工業高等専門学校の教職員の皆様に深く感謝申し上げます。また、そば殻バイオコクス試料をご提供くださった近畿大学バイオコクス研究所の皆様にも、心より御礼申し上げます。さらに、本研究におけるデータ解析において貴重なご助言と情報をご提供いただいた近畿大学名誉教授の木村隆良先生に、深く感謝の意を表します。

## 【参考文献】

- 1) S.Naveed, N.Waheed and S.Nazeer: "Degradation Study of Metronidazole in Active and Different Formulation by UV Spectroscopy" *Journal of Bioequivalence & Bioavailability*, 6(2014), 124-127.
- 2) E.Gotou and Y.Okazaki: "Degradation Testing method for Commercial Polyethylene Terephthalate Vascular Graft", *Kobunshi Ronbunshu*, 65(2008), 381-386. (in Japanese)
- 3) A.E.Beezer, G.Buckton, and S.Russell: "Thermochemical studies of drug stability", *Thermochimica Acta*, 193(1991), 195-214.
- 4) M.J.Pikal and K.M Dellerman: "Calorimetric studies of pharmaceutical formulations", *International Journal of Pharmaceutics*, 50 (1989), 233-252.
- 5) A.E.Beezer, G.Buckton, and S.Russell: "Microcalorimetry and its application to the study of chemical reactions and stability of pharmaceutical substances", *Thermochem. Acta*, 193(1991), 195-214.
- 6) A.E.Beezer and G.Buckton: "Thermal analysis, microcalorimetry, and combined techniques for the study of pharmaceuticals", *Int. J. Pharmaceutics*, 72(1991), 181-191.
- 7) P.W.Atkins, and de Paula: *J. Physical Chemistry*. Oxford University Press, (2014).
- 8) J.H.Espenson: *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. McGraw-Hill Science, (1995).
- 9) K. Ohashi, K. Sasauchi, S. Mizuno, T. Ida, and M. Fuchihata: "Thermal Properties of Biocoke for Safety Storage", *Journal of smart processing*, 5-3(2016), 198-206. (in Japanese)
- 10) S.Nakamura, T.Ida, and T.Suzuki: "Estimation of long-term stockpiling characteristics based on Biocoke", CD-ROM 13th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics(2018).
- 11) S.Mizuno, T.Ida, M.Fuchihata, K.Namba, A.Kakosaka, and O.Fujita: "Formation characteristics of high-density and high-hardness new briquette based on herby biomass", *J. Japan Institute of Energy*, 91-1(2012)41-47. (in Japanese)
- 12) C.M.Sorensen and E.Rytter: "Thermochemical methods for determining reaction rate constants using isothermal microcalorimetry", *Thermochimica Acta*, 415(1-2) (2004), 61-70.
- 13) S.Gaisford and A.E.Beezer: "Applications of isothermal microcalorimetry in studying drug stability and reaction kinetics" *International Journal of Pharmaceutics*, 434(1-2) (2011), 112-123.
- 14) D.D.Perrin, and C.T.Ward: "Reaction kinetics by isothermal calorimetry: A new approach for measuring rate constants." *Journal of Chemical Education*, 69(5) (1992), 409.
- 15) L.Mazzei, and A.Nardi: "Kinetic studies of thermal decomposition by isothermal calorimetry: Practical methods and applications", *Thermochimica Acta*, 649(2017), 63-74.
- 16) K. J.Laidler: "The Development of the Arrhenius Equation.", *Journal of Chemical Education*, 61(6) (1984), 494-498.
- 17) J. A.Kampmeier: "The Role of Activation Energy in Chemical Reactions: Historical Context and Current Use", *Journal of Chemical Education*, 79(4) (2002), 399.
- 18) J.H.Espenson: "Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms", McGraw-Hill. (1995).
- 19) P.Atkins, de Paula and J.Atkins: "Physical Chemistry (11th ed.)". Oxford University Press (2018).
- 20) K.J.Laidler: "Chemical Kinetics(3rd ed.)", Harper Collins (1987).
- 21) S.Vyazovkin and C.A.Wight; "Isothermal and Nonisothermal Reaction Kinetics in Solids: In Search of Ways Toward Consensus." *Journal of Physical Chemistry B*, 101(42) (1997), 8279-8284.
- 22) Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, 'Startup Education Environment Development Project for Colleges of Technology'(2023). [https://www.mext.go.jp/a\\_menu/koutou/kosen\\_koudoka/00001.htm](https://www.mext.go.jp/a_menu/koutou/kosen_koudoka/00001.htm)



## 活動報告

### 【学術論文】

- 1) Nami TAGAMI-KANADA, Satoru MIZUNO, Supitchaya CHERDKEATTIKUL, Tamio IDA, Estimation of maximum Bio-coke compressive strength based on chemical composition, Mechanical Engineering Journal, Vol.8 Issue1, pages 20-00391 (2021)
- 2) Vidya Cundasari Koesoemadinata, Kenki Chou, N. Baharin, W. J. Yahya, M. A. Yuzir, F. N. M. Akhir, K. Iwamoto, S. Hata, S. Aid, N. Othman, T. Ida, Yasukazu Murakami, Hirofumi Hara, The effectiveness of biological pretreatment of oil palm empty fruit bunch on its conversion into Bio-Coke, Bioresource Technology Reports, Vol.15, BITEB-D-21-00147R3, 100765, (P.7) (2021)
- 3) Nami Tagami-Kanada, Koji Yoshikuni, Satoru Mizuno, Toru Sawai, Manabu Fuchihata, Tamio Ida, Combustion characteristics of densified solid biofuel with different aspect ratios, Renewable Energy, Volume 197, pp.1174-1182 (2022).
- 4) 富田義弘, 島田寛大, 井田民男, バイオコークスによる高周波誘導電気炉溶解における鑄鉄の加炭効果, 鑄造工学 Vol. 95 (1), pp.9-15 (2023).
- 5) Nur Syahirah Kamal Baharin; Supitchaya Cherdkeattikul; Nami Kanada; Hirofumi Hara; Satoru Mizuno; Toru Sawai; Manabu Fuchihata; Tamio Ida, Impact and effectiveness of Bio-Coke conversion from biomass waste as alternative source of coal in Southeast Asia, Journal of Material Cycles and Waste Management, 25, pp.17-36 (2023).
- 6) Nur Syahirah Kamal Baharin, Hirofumi Hara, Tamio Ida, Potential of Japanese cedar's Bio-Coke as a sustainable solid fuel to replace coal coke, Biomass Conversion and Biorefinery, DOI:10.1007/s13399-023-04286-7 (2023).
- 7) Supitchaya Cherdkeattikul, Yusuke Morisawa Nami Tagami-Kanada, Tamio Ida, FTIR and chemometric study of densified solid biofuel produced under subcritical water conditions and its compressive

Volume 342, 127835(P.9) (2023).

- 8) Nami Tagami-Kanada, Chinatsu Kondo, Tsuneyoshi Matsuoka, Yuji Nakamura, Tamio Ida, Combustion characteristics of biocoke with added Al powder in oxygen-enriched atmosphere, Fuel, Volume 350, 15, 128788 (P.10) (2023).
- 9) Nur Syahirah Kamal Baharin, Tagami-Kanada Nami, Supitchaya Cherdkeattikul, Hirofumi Hara, Tamio Ida, Effects of repetitive production on the mechanical characteristic and chemical structure of green tea bio-coke, Renewable Energy, Volume 222, 119926 (2024) .
- 10) 金田奈実, 井上昭夫, 柏原 友, 坂田祐輔, 井田民男, GISを用いた竹バイオマス資源の利用可能推計, スマートプロセス学会誌 Vol.14, No.1, pp.30-34 (2024) .

### 【活動状況】

委託研究契約：2021年度13件 2022年度10件  
2023年度10件 2024年度14件  
計82件

技術指導契約：2021年度0件 2022年度2件  
2023年度2件 2024年度6件  
計10件

KLC 技術相談：2021年度9件 2022年度25件  
2023年度12件 2024年度17件  
計63件

### 【今後の展望・活動】

#### 《製鋼用アーク炉向けバイオ粉コークスの開発》

新技術先導研究プログラムの技術シーズに係る情報提供依頼 (RFI) に基づく。

製鋼用アーク炉向けバイオ粉コークスの開発を推進する。現状バイオコークスは、製鋼用アーク炉で補助燃料として投入される粉コークス (CDQ) と塊コークスの内、塊コークスを全量置換できる実績を有する。鉄鋼GX事業におけるアーク炉の役割は今後増し、鉄鋼GX事業において粉コークスを置換できるバイオ粉コークスの開発研究を推進。

《エネルギー資源争奪を回避できる研究とはなにか》

(公財) 国際高等研究所 2023 年度研究プロジェクト申請書に基づく

化石資源に代わる新しいエネルギー基盤への変革が人口増加、食糧自給などの地球規模での課題に地理的に時間的に技術的に本当に応えられるかどうかが焦点となる。科学者は、地上の太陽と称される核融合エネルギー、究極の再生可能エネルギーとなる人工光合成によるバイオマス資源の創生など剛毅な精神で挑戦しているが、エネルギー争奪を回避するために必要な研究とは何かを問い、人類が自然と共生し、生き延びることができるのか?できないのか?の答えに向かって、目指すべき着地点を導くことを研究所の指針とし、活動。

【国際共同研究】

泰日工業大学；共同研究：バイオコークスに関する SPC 設立への協力、タイ天然資源環境省傘下のタイ温室効果ガス管理機構 (TGO) との協議にて JCM クレジットに関する交渉

南洋工科大学；共同研究、JFE エンジニアリングとの協働により、シンガポール政府 NEA: National Environment Agency からの大型委託事業を下に共同研究

- マレーシア日本国際工科院；共同研究
- ケンタッキー大学；共同研究
- インドネシア大学；共同研究

【ISO/TC 238 Solid Bio-fuels】

日本産業標準調査会 (JISC) の承認を受け、2024 年 1 月より、ISO/TC 238 (Solid Biofuels and Pyrogenic Biocarbon: 固体バイオ燃料およびバイオカーボンに係る国内審議団体の設立に中心的に貢献。国内審議の専門委員として活動。2025 年度日本国開催誘致に活動に積極的に関与。

【その他活動事項】

【解説記事】

- 1) 淵端学, 井田民男, スケールモデルの適用範囲に関する一考察, 日本実験力学学会誌, Vol.20, No.4, pp.243-247 (2021)
- 2) 井田民男, 多原料バイオコークスの特性と CO<sub>2</sub> 削減誘導型産業炉への適用, 太陽エネルギー学会誌, Vol.47, No.2, pp.18-25 (2021)
- 3) 井田民男, バイオコークスによるカーボンニュートラル社会実現への現状と展望, 月刊「型技術」Vol.37, No.1, pp.18-21 (2022)

- 4) 村田博敏, 井田民男, カーボンニュートラル社会を実現するグリーン・キャスティングへのガイドパス, 素形材, Vol63, No.8, pp.26-31 (2022)
- 5) 井田民男, 汚泥バイオコークスの成型特性と燃焼・貯蔵性, 再生と利用 (日本下水道協会誌), Vol.46, No.170, pp.6-11 (2022)
- 6) 井田民男, 次世代固体バイオエネルギー; バイオコークスの溶解炉での燃焼挙動とカーボンニュートラル社会を実現するための固体バイオ燃料開発動向, 日本燃焼学会, 第 64 巻 209 号, pp.1-8 (2022)
- 7) 井田民男, 富田義弘, 水野 諭, 金田奈実, カーボンニュートラル社会を実現するための固体バイオ燃料: バイオコークスの研究開発動向, スマートプロセス学会誌, Vol. 12 (1), pp.5-12 (2023)
- 8) 澤井 徹, 井田民男, 水野 諭, 金田奈実, バイオマスの半炭化(トレファクション)改質技術と展望, 熱測定, Vol.51, No.2, pp.70-77 (2024)
- 9) 井田民男, キュボラにおけるバイオコークスの導入と展望, 日本エネルギー学会誌 (えねるみくす), Vol.103, No.6, pp.705-712 (2024)
- 10) 澤井 徹, 井田民男, 水野 諭, 金田奈実, バイオマスの半炭化(トレファクション)改質技術と展望, 熱測定, Vol.51, No.2, pp.70-77 (2024)
- 11) 井田民男, 澤井 徹, 岡本利彦, 小島健一郎, 村上宜之, 武 昌信, 山田昌宏, 菊井康順, 下鳥 稔, JBSA 設立: ISO/TC 238 における現状と課題, スマートプロセス学会誌 Vol.14, No.1, pp.4-11 (2024)
- 12) 井田民男, アーク炉向け固体バイオ燃料利用の現状と展開, スマートプロセス学会誌 Vol.14, No.1, pp.19-24 (2024)
- 13) 熊谷伸子, 岡林誠士, 園 俊樹, 井田民男, バイオコークスを用いた体験学習の取り組み~「衣類=資源」という環境意識の啓発に向けて, スマートプロセス学会誌 Vol.14, No.1, pp.35-38 (2024)。(国内情報)

【特 許】

特許番号 7555067 号: 特願 2020-160689  
「固体バイオ燃料の製造方法」

\* 学術論文、活動状況、その他活動事項については、4 年間の実績を記す。

# 近畿大学バイオコークス研究所報告

第23号 2025

令和8年2月1日印刷

令和8年2月1日発行

発行者 近畿大学バイオコークス研究所





近畿大学  
KINDAI UNIVERSITY