

もみ殻由来のシリカ製造に関する研究

渡里, 大樹
九州大学大学院総合理工学府総合理工学専攻材料理工学メジャー

<https://hdl.handle.net/2324/6796184>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 修士, 修士
バージョン :
権利関係 :



令和 5 年度 修士論文

もみ殻由来シリカ製造に関する研究

九州大学大学院総合理工学府総合理工学専攻

材料理工学メジャー

反応工学分野

修士課程 2 年 渡里 大樹

指導教員 林 潤一郎（印）

受理日 2023 年 2 月 10 日

目次

第1章 緒言	3
1.1 バイオマスについて	4
1.2 バイオマスの水熱処理	6
1.3 バイオマスの有効利用	7
1.4 非食用バイオマスの利用	9
1.5 バイオマスシリカ	10
1.6 本研究目的	11
第2章 燃焼法	12
2.1 実験方法	13
2.2 燃焼法	14
2.3 有機溶媒を用いた籾殻の酸処理	15
2.4 Morphologi4	16
2.4.1 測定結果	17
第3章 組成分析	19
3.1 蛍光 X 線分析装置 (XRF) による測定	20
3.2 波長分散型蛍光 X 線分析装置 (WDX) による測定	22
3.3 BET 法による比表面積解析	23
3.4 SEM-EDS による測定	26
3.4 XRD 分析	30
3.5 K 種による未燃炭素製造プロセス	31
3.6 カリウムおよびカルシウム担持	32
3.6.1 カリウム担持量の増加に伴う未燃炭素の変化	33
3.7 熱重量分析 (TGA)	34
3.8 TEM-EDS 分析	37
3.8 X 線光電子分光法 (XPS)	40
第4章 溶解・析出法	43
4.1 多段熱水・アルカリ温水抽出プロセス	44
4.2 SEM-EDS および TEM 画像	46
4.3 BET 法による比表面積の測定	48
第5章 結言	51
謝辞	57

第 1 章 緒言

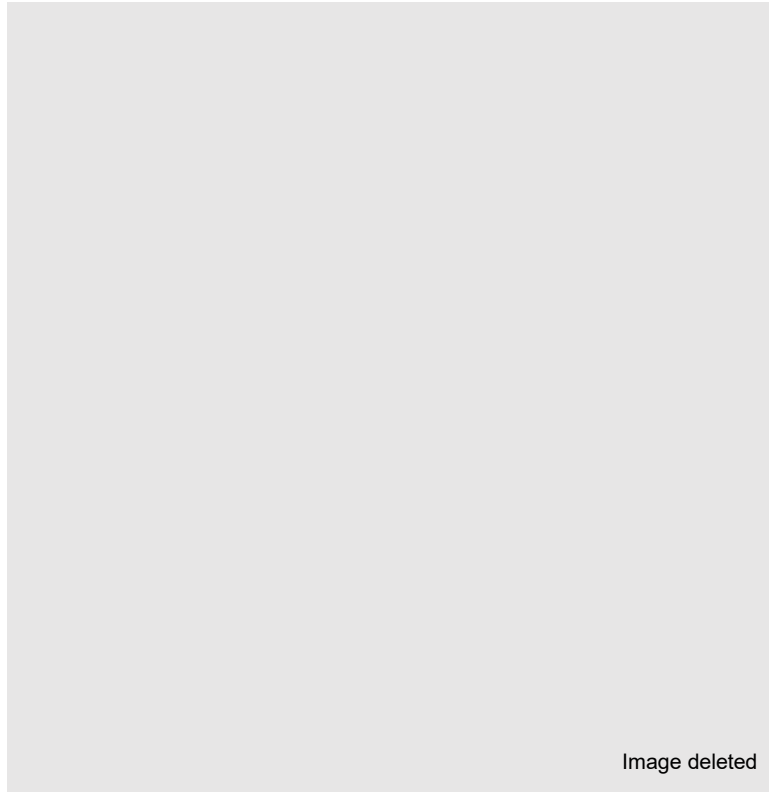
1.1 バイオマスについて

『バイオマス (biomass)』とは、一般的には生物系有機資源を指す。バイオマスには木材、農作物、藻類、プランクトン、生物系廃棄物などが含まれ、それらは産業革命以前のエネルギー源であった [1]。しかしながら、二酸化炭素やメタンに代表される温室効果ガス排出削減が急務となっている現代において、バイオマスは再生可能かつカーボンニュートラルな環境負荷の低いエネルギー源として有望視されている。カーボンニュートラルとは、バイオマスを燃料とした場合、二酸化炭素が大気中に放出されるが、消費したバイオマスと同僚のバイオマスが再生産される限り二酸化炭素は再び固定されるため、消費と生産のバランスをとることができれば正味の大気中の二酸化炭素濃度は変化しないという考え方であり [2]、循環型社会の構築には欠かせない概念である。植物に由来する化石資源も多く存在しているが、生成するまでにはきわめて長い時間を要する必要がある。一方で、バイオマスの場合は生成に要する時間が極めて短く、化石資源と比べて優位なポイントになっている。

多種多様なバイオマスを分類すると、表 1.1 のように表される。木材などの木質系バイオマス、海草などの草本系バイオマスといったリグノセルロース系バイオマスは、糖質系高分子であるセルロース、ヘミセルロース、芳香族系高分子であるリグニンが三次元的に複雑に絡み合い強固な構造を形成している。セルロースは無数のグルコース分子が β -1,4-グリコシド結合で直線状に結合した高分子化合物であり、ヘミセルロースはセルロースよりも低分子な多糖類で、構造は植物によって異なり成分単糖の種類により、キシラン、アラバン、マンナン、ガラクトタンなどがある [3]。リグニンは、モノリグールを原料とする三次元構造をもつ高分子で、セルロースやヘミセルロースを外部のストレスから守る役割を果たしている (図 1.1)。他にも、リグノセルロース系バイオマスはシリカやカリウムなどの金属種を含有しており、燃焼により灰分として得ることができる。例えば、農業廃棄物として代表的な穀類にはおよそ 20 wt% のシリカを含有しており、高シリカバイオマスとされている。

近年、このように様々な成分を含み再生可能かつ炭素固定材として優れたバイオマス資源の活用に向けた研究が盛んに行われている。直接燃焼による熱・電気への変換やガス化によるガス燃料の製造といった熱化学的変換、メタン発酵・エタノール発酵といった生物学的変換に留まらず、従来よりも強度の高い建築用木材として用いるための様々な処理も開発されている。

表 1.1 バイオマスの分類[4]



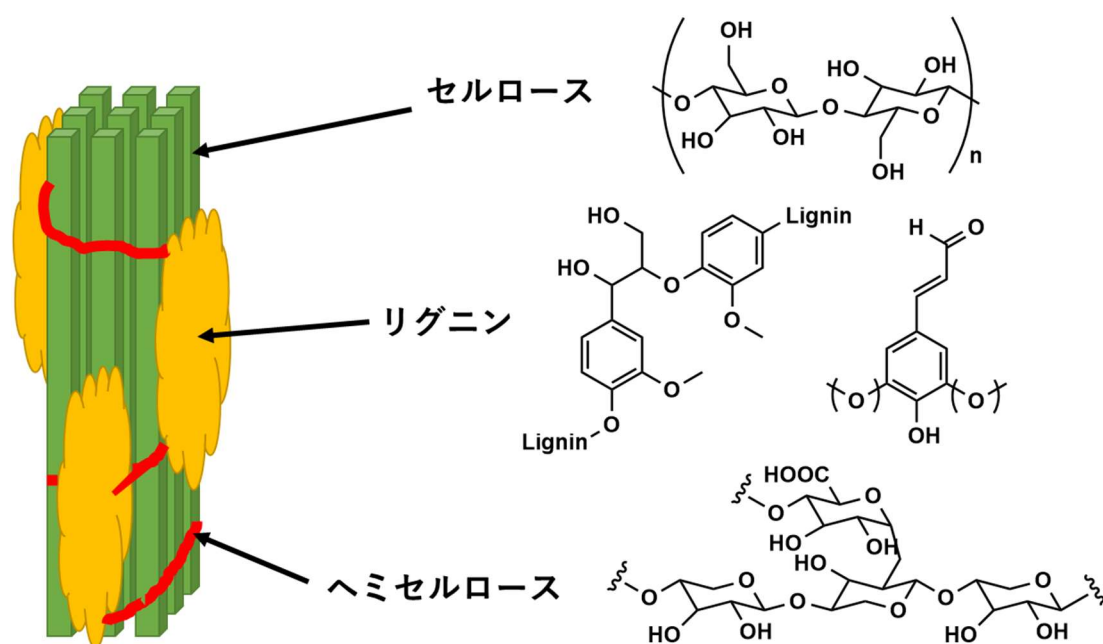


図 1.1 リグノセルロース系バイオマスの主要構成成分概略図

1.2 バイオマスの水熱処理

再生可能なリグノセルロース系バイオマスは、糖質系高分子と芳香族系高分子からなり、化成品や炭素材料の原料として非常に高いポテンシャルをもつ。セルロース、ヘミセルロース、リグニンが複雑に絡み合い、強固なフィブリル構造からなるリグノセルロース系バイオマス原料から、有用な化学成分を抽出する方法としてこれまでに、アルカリ処理 [5] [6]、酸処理 [7]、水熱処理 [8] 等が報告されている。バイオマスからは糖やフルフラール、5-ヒドロキシメチルフルフラールといった高付加価値な化合物が得られる。上述した 3 つの処理のうちアルカリ処理や酸処理は、廃液の中和、酸の回収、反応器の腐食など環境面やコスト面において課題がある。一方、水熱処理は安価かつ中性のため低環境負荷であることに加え、含水率の高いバイオマス原料の乾燥工程が不要でシンプルなプロセスの構築が可能である。反応性においては、加水分解と熱分解が同時に進行するため、処理速度が速いといった利点がある。水熱処理により、化成品だけではなく炭素材料をバイオマスから得る研究 [9] [10] も盛んにされており、同処理の有用性の高さを示している。

水熱処理について詳細を述べる。触媒としてアルカリや酸の添加なしに、水のみを用いてバイオマス成分の分解・抽出を行うためには、触媒として機能する H^+ 濃度や OH^- 濃度、つまり、加水分解能を考慮する必要がある。加水分解能の指標として用いられる水のイオン積 $K_w (= \text{H}^+ \cdot \text{OH}^-)$ には温度依存性があり、温度の上昇とともに大きくなる。 K_w は 250°C 付近で最大値となった後は減少し、臨界点以降は室温と同程度まで低下することで熱分解が支

配的となる [11]。このことから、バイオマスの水熱処理では、130-250℃の熱水を用いることでセルロースやヘミセルロースのオリゴ糖や単糖類への分解、リグニンからフェノール性化合物への分解などが生じる [12]。

1.3 バイオマスの有効利用

米は小麦、とうもろこしと並ぶ 3 大穀物の一つに位置付けられており、世界における米生産量は粳ベースで 738.5 百万トン(2016 年)である。特に米を主食としているアジア圏ではその 9 割が生産されており日本は 7.8 百万トンの米を生産している。国内では農業従事者の高齢化や農業政策などで米生産量の減少傾向が続くものの、世界的に見れば人口増加や経済発展に伴い 2023 年には 555 百万トンの米が必要になることが予想される。[13] このように世界的な米の需要が高まると米の生産増加に伴い、その副産物である粳殻の排出量も増加することが見込まれる。粳殻は農業廃棄物であるが、その一方でシリカを豊富に含んでいる、非食部バイオマス資源でもある。年間を通じて安定的に発生する東南アジア諸国では、粳殻を燃料とした発電技術も普及している。[14] 実際に地球温暖化や化石燃料の枯渇の観点からも、多くの国にとって化石燃料の依存を減らし、再生可能エネルギーの更なる普及が課題である。図 1.2 に 1971~2030 年までの世界のエネルギー需要の動向を示す[15]。この図が示すようにエネルギー需要は今後も増加し、その大部分を非再生可能エネルギーに依存していることが分かる。エネルギー需要の高まり、化石資源の枯渇、地球温暖化等の問題を背景に、前述したように再生可能資源であるバイオマスの発電原料としての利用が注目されている。図 1.3 に 2003~2014 年の日本のバイオマス発電量の推移[16]と 2009~2016 年の日本でのバイオマスボイラー数の推移[17]を示す。

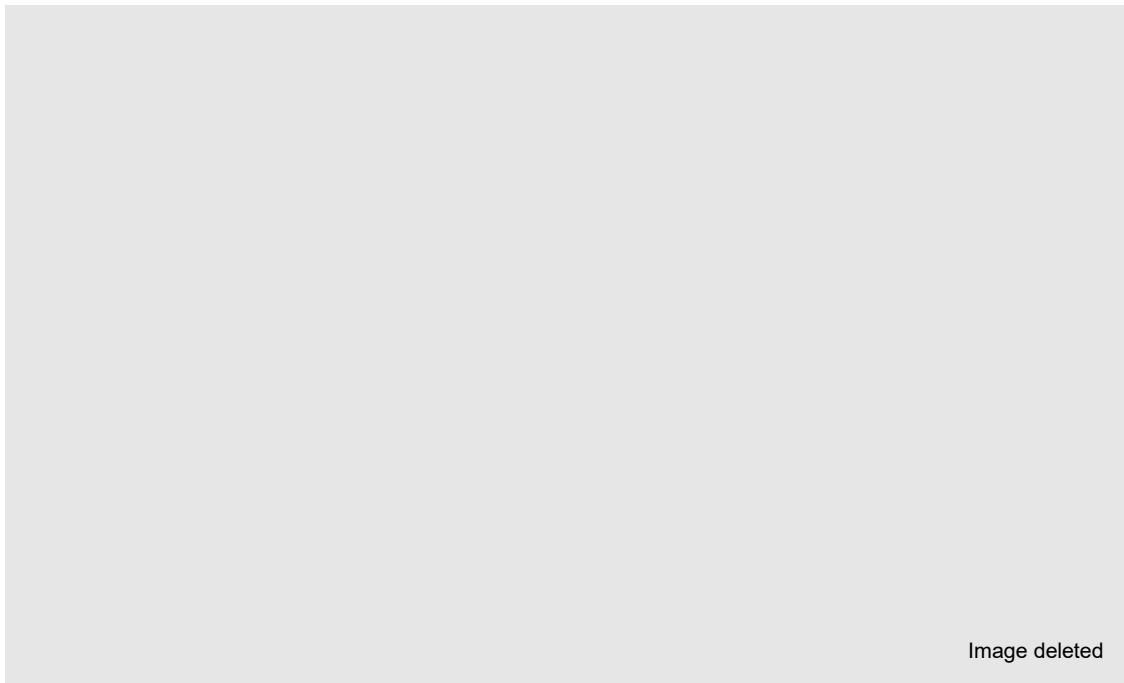


図 1.2 世界のエネルギー需要の動向[15]

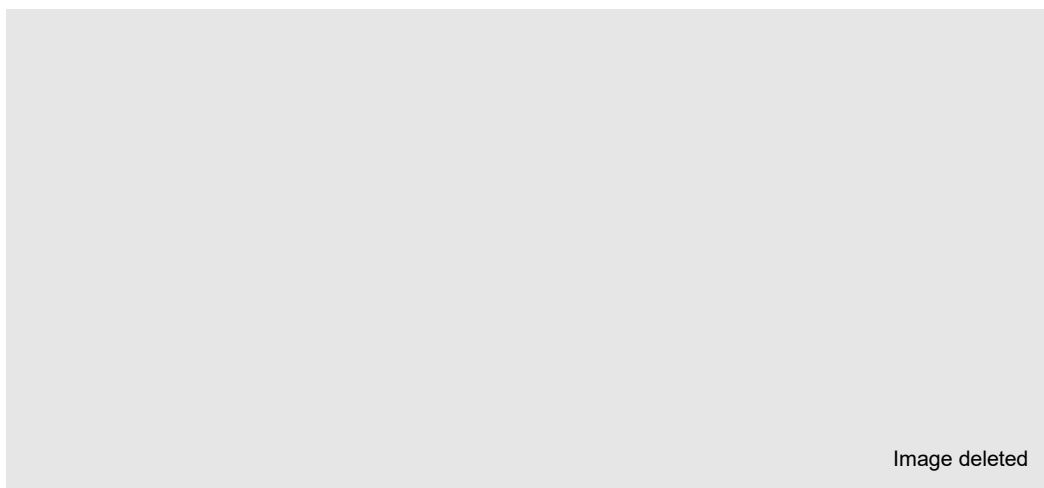


図 1.3 日本でのバイオマス発電量（左）[16]とバイオマスボイラー数（右）[17]の推移

1.4 非食用バイオマスの利用

日本国内では年間約 200 万トンの籾殻が発生しているもののそのうちの約 25 万トンを焼却処分し、残りの大半は家畜用敷料として使われているに過ぎず、有効に利用できているとは言えない現状である。籾殻由来シリカの工業用素材としての利活用に関する研究は国内外で盛んに行われている、昨今では、コンクリート添加剤[16]、土壌改良剤[17]、ゼオライト生成[18]など多岐に渡る分野において研究が行われている。しかしながら現状の技術レベルでは、有価物資源として利用する際のシリカの要求価格に対して十分満足しておらず、経済効果を生むことが難しい。そのため工業用素原料としての利用には至っていない。しかしながら近年ではバイオマス由来のシリカであるバイオマスシリカが注目されており、様々な分野においてバイオマスシリカへの置き換えが検討されている。エボニック インダストリーズは世界有数のシリカ製造会社であるが、2022 年にペルナーグループ（オーストラリア）、ピチット・バイオパワー社と戦略的提携を結び、バイオベース原料シリカをタイヤメーカーに供給した。また、化粧品業界では粘度の調整剤として乳液やクリームなどに利用されてきた。シリカは酸化しにくいという特徴があるため、乳液などの安定化に最適であるほか、アレルギーを起こしにくい成分であるため、幅広い用途で利用されてきた。そんな化粧品業界では近年オール植物由来というトレンドがあり、安全性の高い原料や保存料を最小限に抑えた化粧品が中国や台湾、ベトナム、韓国で流行している。こうした時代のトレンドは日本に限らず世界に広がることが予想され、その際にはバイオマス由来のシリカが有価物資源として利用されることが予想されるなどバイオマスシリカの需要が今後ますます高くなることが予想される。

1.5 バイオマスシリカ

天産品、合成品あるいは結晶性、非晶質性と多種多様な種類が存在しているシリカであるが、バイオマス由来のシリカの製造方法は大きく二つに大別される。まず一つ目はバイオマス燃料などとして利用される湿式シリカ[19]である。高温(600~700°C)、アルカリ性の pH 領域で反応を進める。その結果、シリカ一次粒子の成長が早く進行し、一次粒子がフロック状に凝集し沈降する。反応温度や pH、塩濃度を制御し一次粒子の成長をコントロールすることにより幅広い凝集構造を持つシリカを製造することが出来る。近年では反応条件として中性の pH 領域、低温(400~500°C)、高い塩濃度といった条件下で反応させることで一次粒子の成長を抑えながら凝集させ、その後一次粒子を成長させるといった合成方法[20]も報告されている。この製造方法で得られたシリカは従来のものと比べて比表面積が高く、一次粒子凝集構造も発達しており、細孔容積や吸油量が高い傾向があるため、タイヤの原料などに利用されている。シリカ配合したタイヤは汎用タイヤ対比一本あたり約 57 kg の二酸化炭素を削減できる低燃費タイヤとして知られている[21]。一方の乾式シリカはフュームドシリカとも呼ばれ、500~800°Cで焼成する燃焼法が一般的である。高温で焼成することでセルロース、ヘミセルロース、リグニンといった有機物を取り除くことが出来るため、特殊な用途を除き、経済性の面から多用されている[22]。天然の石英を粉砕したものを火炎中に投入し、火炎中で熔融、球状化して球状化シリカを得る。この製造方法で得られたシリカの一次粒子は平均一次粒子系が 7~40 nm 比表面積が 50~380 m²/g(BET 法)であり、細孔を有さない。細かな一次粒子が凝集することでフュームドシリカとなる。凝集体の大きさはおよそ 100 nm である。あさらにそれらが複数凝集して 10~200 μm の集塊粒子を形成する。フュームドシリカは水や溶媒、塗料、接着剤、ゴムなど様々な媒体中に分散する場合、適切な機器および方法で行えば、その集塊粒子は容易に凝集粒子まで分散される。フュームドシリカの表面には親水性のシラノール基(Si-OH)と疎水性のシロキサン(Si-O-Si)が存在しており、その機能面から塗料や接着剤の塗布時の垂れや貯蔵中顔料の沈降を防止することに広く利用されている[23]。

1.6 本研究目的

これまでに述べた内容を要約し、本研究の目的を以下のように定めた。

バイオマス原料である籾殻はその大半が廃棄されている未利用バイオマスである。世界的な人口増加や米の需要の増加に伴い、籾殻の排出量も増加することが予想される。こうした籾殻の有効利用は省エネルギーが求められる現代においては必要不可欠であると考ええる。これまでの研究では原料である籾殻に 20 %程度含まれるシリカに着目し、上記で挙げたような方法で回収した湿式シリカや乾式シリカの有効な利用方法について模索してきた。しかしながらこうしたバイオマス由来のシリカは粒子径や純度の面で低いことが実用化に向けての課題として知られている。そこで、本研究ではバイオマス原料を燃焼した灰に含まれる不純物に着目し、こうした不純物の元素を明らかにし、取り除くことでより高純度なシリカの生成を目指すとともに、より粒子径や粒子の形状についても向上を目指した。また、籾殻に含まれるヘミセルロースやセルロースといった多糖類にも注目し、籾殻からシリカを取り出しつつ、こうした化学原料を取り出すプロセスについても検討し、原料である籾殻を余すことなく用いるコプロダクションシステムについても検討した。

第 2 章 燃燒法

2.1 実験方法

バイオマス試料には、市販の粳穀を用いた。焼成を行う前に含水率 10 %程度になるまで数日風乾し、ステンレス製ふるい(SANPO)を用いて分級した()。含水率の測定には加熱乾燥式水分計を用いた。



図 2.1.1 実験で用いた粳穀

2.2 燃焼法

燃焼法はバイオマスシリカを得る最も簡易な方法である。今回の燃焼法による焼成で用いたマッフル炉および加熱乾燥式水分計を図 2.2 に載せる。加熱乾燥式水分計で含水率を計測した籾殻を 4 g 程度焼成皿に乗せ、マッフル炉に入れる。焼成温度を 700°C に設定し、700°C に達した時点から 2 h 保持した。また、焼成温度を 800°C と 900°C に変更したものについても同様に設定した温度に達した時点から 2 h 保持した。

上記の実験によって回収した籾殻の灰 (以降 RH と呼ぶ) を以下の図 2.2.2 に示す。また RH の収率に関しては乾燥基準で焼成前の籾殻量を $Mass_{feed}$ (g)、水熱処理後試料の乾燥質量を $Mass_{product}$ (g) として、処理収率 $Yield$ (wt%) を以下の式により求めた。

$$Yield \text{ (wt\%)} = 100 \times (Mass_{product} / Mass_{feed})$$



図 2.2.2 焼成後の灰(RH)

図 2.2.3 で示すように、燃焼法で得られた灰には不純物が含まれている。通常、灰に含まれる金属が黒色を呈するのは稀である。そこでこの黒色部の元素を特定するため通常の白い灰を RH-w、黒い灰を RH-b と区別し、元素の特定を行なうとともに、不純物を取り除くことでより純度の高いバイオマスシリカの回収を目指した。また、本実験で採用した灰化温度は、完全燃焼によるバイオマス灰分量分析の常法よりも高く、さらに 800°C や 900°C で焼成を行なった際にも黒色部は残存した。

2.3 有機酸水溶液をもちいた粃殻の前処理

酸処理はシュウ酸を用いた。酸処理は原料(粃殻)と溶媒の固液比が 1:20 になるように調製し、スタンド式攪拌機を用いて行った。シュウ酸は 0.5 mol/L になるように調製した。粃殻はスタンド式攪拌機で 24 h 攪拌し、取り出したものを脱塩素水で洗浄した。これをマッフル炉に入れ 700°C で 2 h 焼成した。この工程によって得られた灰を RH-OX と呼び、以下の図 2.3.2 に示す。



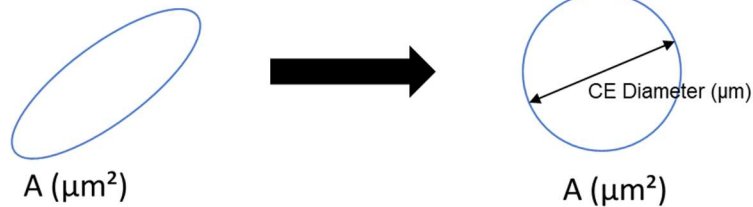
図 2.3.1 シュウ酸を用いて酸処理した後の灰 (RH-OX)

2.4 Morphologi4

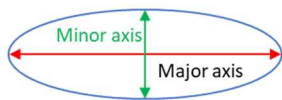
焼成によって得られた ash のアスペクト比、及び粒子径について図 2.4.1 Morphologi4(Malvern Panalytical)を用いて測定した。粒子径分布は円相当径、粒子形状分布はアスペクト比を測定することで得られる。円相当径 (CE Diameter) とは、撮像された粒子の面積と同じ面積を持つ円の直径 (単位: μm) で、アスペクト比とは粒子の長軸径と短軸径の比 (単位: なし) で細長い粒子ほど低くなる。円相当径とアスペクト比の簡略図を、図 2.4.2 に示す。また測定前に粒子を均一にするために、図 2.4.3 に示す破砕機()で碎いた。破砕条件は 3000 rpm、on time 15 sec、off time 15 sec、5 cycle である。

① CE Diameter (μm)

Photographed particle



② Aspect ratio



Aspect ratio = Minor axis / Major axis

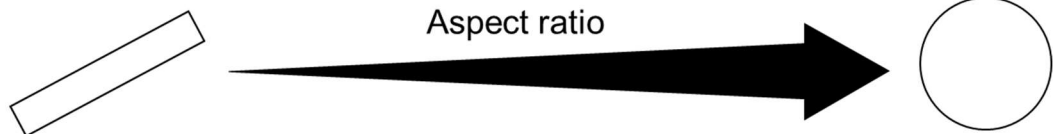


図 2.4.3 円相当径とアスペクト比

2.4.1 測定結果

表 2.5.1 に 700℃で焼成を行った場合の灰の粒子径とアスペクト比を載せる。粒子径、アスペクト比ともに OX が優れた特性を示しており、酸処理を施した際と施していない際には粒子径が半分程度まで小さくなっていることが確認できた。また酸処理を行った灰のアスペクト比は 0.80 であり、球形に近い楕円形をしている。また焼成温度を 800℃および 900℃に変更した場合でも粒子径やアスペクト比に有意な差は見られなかった。このことから焼成後に得られる灰の色の差については焼成温度ではなく、原料である粃殻を構成する成分に依存することが分かった。粒子径およびアスペクト比については Mophologi4 で計測した。また、図 2.5.1 および図 2.5.2 に RH 及び OX の数平均による粒径分布を載せる。粒径分布では RH と OX に大きな差は見られなかったが、均一な粒子径であることが観測できた。

表 2.5.1 粒子径とアスペクト比

	RH (700℃)	RH (800℃)	RH (900℃)	OX (700℃)
粒子径 [μm]	5.37	5.10	4.99	3.65
アスペクト比 [-]	0.61	0.63	0.69	0.80

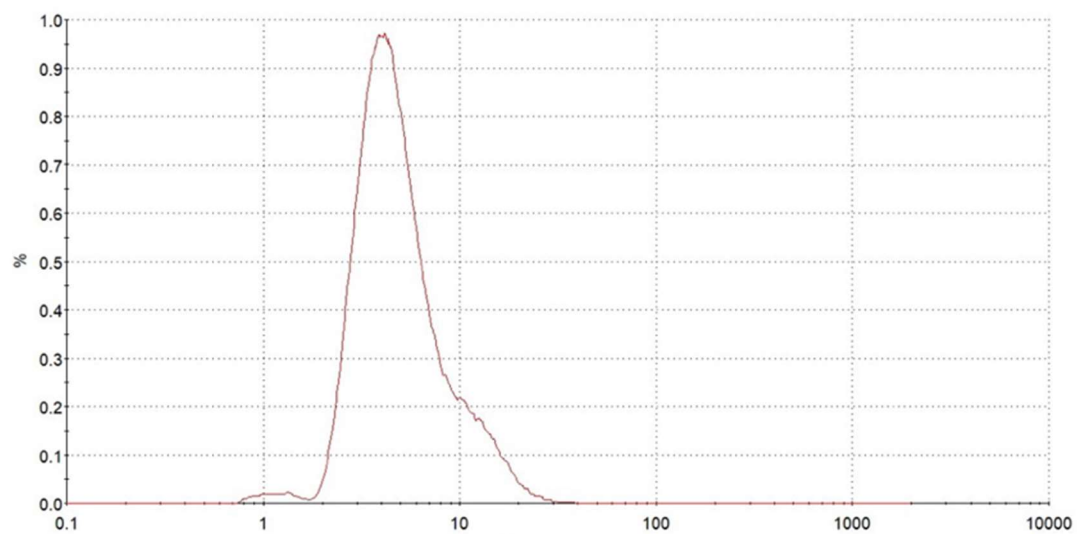


図 2.5.1 RH の数平均による粒径分布

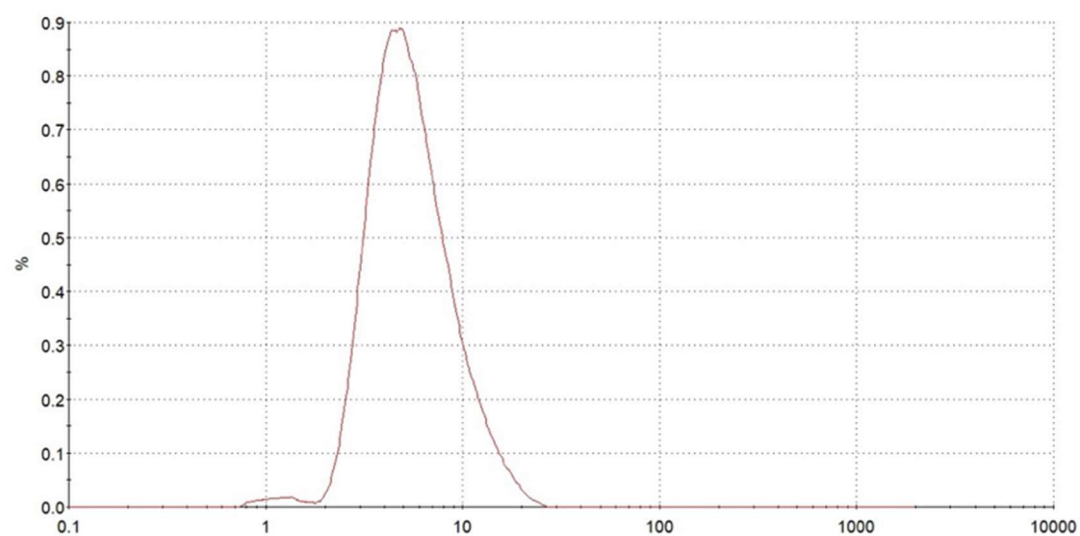


図 2.5.2 OX の数平均による粒径分布

第 3 章 組成分析

3.1 蛍光 X 線分析装置(XRF)による測定

ここまでの実験により、籾殻中に含まれる成分が焼成後の灰の色に寄与していることが分かった。そこで、どういった成分が灰に含まれているかを以下の図 3.1.1 に示す蛍光 X 線分析装置(XRF)(Malvern Panalytical)で測定した。また、差動熱伝導度法による CHN、および Ash についての分析を依頼した。それぞれの測定結果を以下の表 3.1.2 図 3.1.3 および表 3.1.4 に示す。

表 3.1.2 XRF による元素分析の測定結果

	RH	OX
SiO ₂ [%]	95.75	99.38
K ₂ O [%]	3.51	0.02
CaO [%]	0.84	0.41
others [%]	0.45	0.19

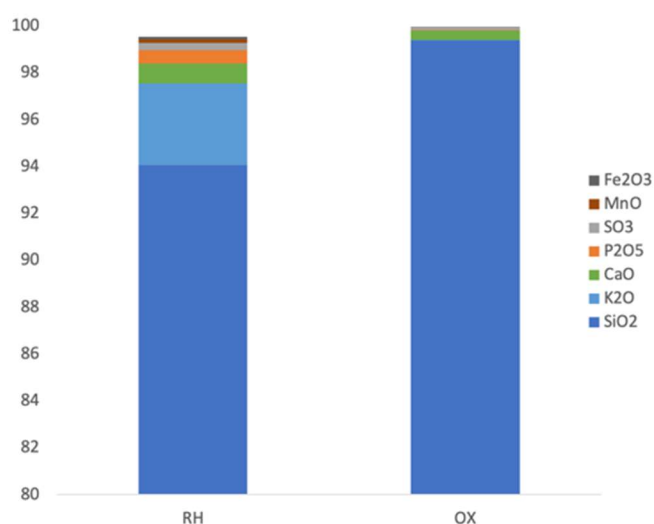


図 3.1.3 XRF による元素分析の測定結果

表 3.1.4 差動熱伝導法による元素分析

	sample [μg]	H [%]	C [%]	N [%]	Ash [μg]
RH-b	462.5	0.44	2.72	0.09	424.7
RH-w	641.8	0.19	0.08	0.04	632.1
RH- OX	470.9	0.28	0.10	0.05	451.3

XRF による元素分析の結果、焼成によって得られた灰のほとんどは二酸化ケイ素であることが分かった。酸処理を行わない場合、シリカの純度は 95 %程度にとどまっており、カリウムやカルシウムなどの他の金属が含まれていることが分かる。シュウ酸で酸処理を行った際には二酸化ケイ素が 99 %以上となっており、バイオマスシリカの純度を高めることに成功した。差動熱伝導法では RH-b、RH-w および RH-OX に分けて比較を行った。測定の結果 RH-b には RH-w や RH-OX に比べて炭素が含まれていることが分かった。本実験で採用した灰化温度は、完全燃焼によるバイオマス灰分量分析の常法よりも高く、700℃で炭素が残ることは稀である。また、800℃や 900℃で実験を行なった際にも黒色部は顕現する。そこで、黒色部は未燃炭素であると仮定した。しかし、通常では黒色化しない温度で炭素が黒色化しているため、他の金属種が触媒などの作用を示し、炭素を黒色化させているのではないかと考えた。

3.2 波長分散型蛍光 X 線分析装置(WDX)による測定

炭素を黒色化させている元素を特定するためにより詳細な元素分析をする必要があると考えた。そこでより分解能の高い波長分散型蛍光 X 線分析装置(WDX)による測定を行い、灰に含まれる不純物を詳細に調べた。WDX の分析結果を以下の表 3.にまとめる。

表 3. WDX による元素分析の結果

	OX	RH
C	2.3800	1.1133
N	0.3650	0.0000
O	55.1000	65.6206
Mg	0.0074	0.1560
Al	0.0064	0.0368
Si	41.9000	30.6333
P	0.0113	0.0806
S	0.0408	0.0513
K	0.0080	1.7600
Ca	0.1880	0.4200
Mn	0.0042	0.0585
Fe	0.0072	0.0274
Zn	0.0011	0.0070

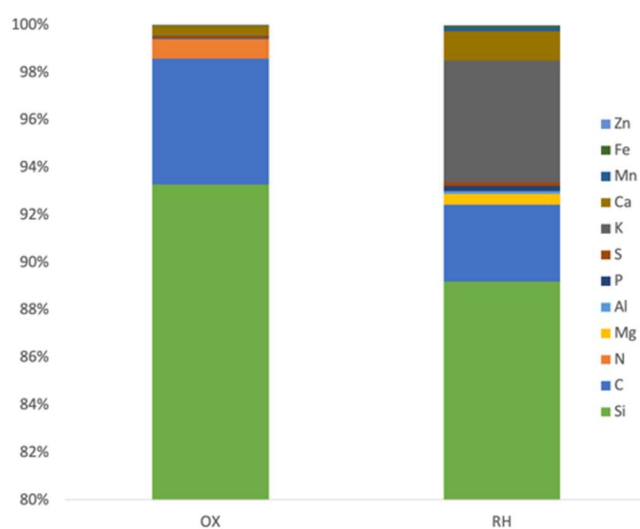


図 3. WDX の分析結果

図 3. から分かるようにシリカの割合は OX の方が RH に比べて高くなった。酸素は二酸化ケイ素だけでなく、各種金属の酸化物の酸素も拾ってしまっているため、酸素は取り除いている。仮説では炭素が黒色化の原因と考えていたが、黒色部が含まれている RH よりも含まれていない OX の方が炭素の割合が大きかった。そこで、RH と OX のもう一つの大きな違いである重金属の含有率に着目し、こうした金属種の酸化物が黒色化しているのではないかと考えた。特にカリウムやカルシウムは他の重金属と比べると比較的多く含まれていることからこうした金属種が黒色化および触媒的な作用を示しているのではないかと考えた。

3.3 BET 法による比表面積解析

2.5 でもモフォロギを用いることで、大まかな粒子径を測ったが、詳しい粒子径の表面積を調べるために BET 法を用いて比表面積解析を行なった。BET 法とはほとんどの物質が持つ非常に低い温度にさらされると、周辺に存在するガスの分子をファンデルワールス力によってひきつける傾向を利用した比表面積の測定方法である。本実験では粉体粒子表面に吸着占有面積の判った分子を液体窒素の温度で吸着させ、その量から試料の比表面積を求めた。

比表面積 α を求める具体的な計算手順を以下に示す。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{c - 1}{CV_m} \frac{P}{P_0}$$

P_0 : 飽和蒸気圧

V_m : 単分子吸着量、気体分子が固定表面で単分子層を形成したときの吸着量

C : 吸着熱などに関するパラメータ

この理論は p/p_0 が 0.05~0.35 の間でよく成り立ち、その間のデータを最小二乗法し、傾きと切片より V_m と C が求まる。

この V_m と吸着断面積(α)より比表面積が求められる。

$$S = \frac{V_m}{22414} * 6.02 * 10^{23} * \alpha * 10^{-18}$$

上式を用いて導出した窒素吸着脱着等温線と比表面積を以下の図 3.2.1 および表 3.2.1 に示す。表 3.2.1 から全細孔容積および BET 比表面積どちらにおいても酸処理を行うことで数値が増大することが分かった。粒子が多孔質な場合を除き、比表面積は数値が大きくなるにつれて粒子は小さくなることが知られているので、酸処理を行うことで粒子が微細化し

たといえる。この結果はモフォロギを用いて観察した結果とも一致する。

また、吸着等温線を DFT 解析したものを以下の図 3.2.2 に示す。図 3.2.2 より酸処理を行うことで細孔径を均一に出来ることが分かる。

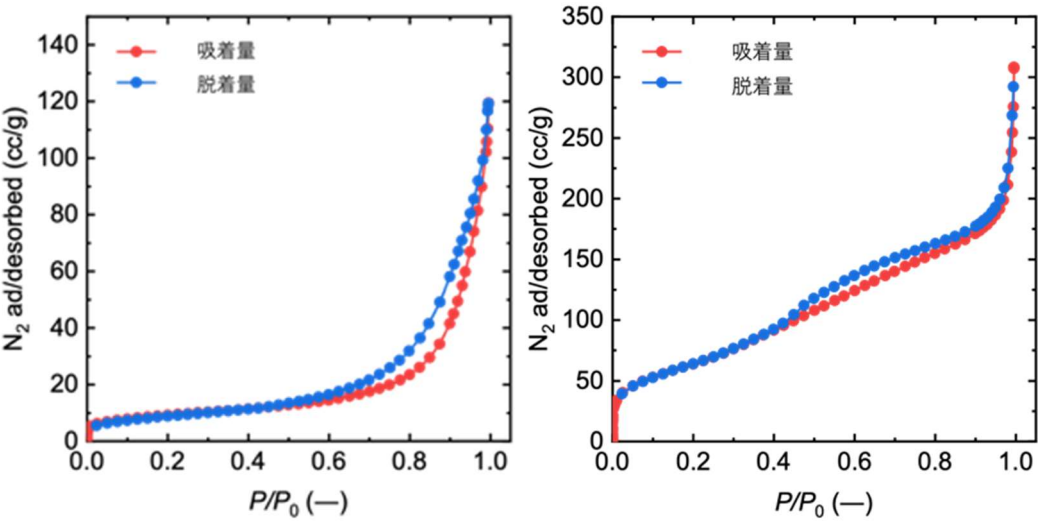


図 3.2.1 窒素吸着脱着等温線(左: RH)、(右: RH-OX)

表 3.2.1 BET 法により求めた全細孔容積および比表面積

	全細孔容積	BET比表面積
	(mL/g)	(m ² /g)
RH	0.185	32
RH-OX	0.477	239

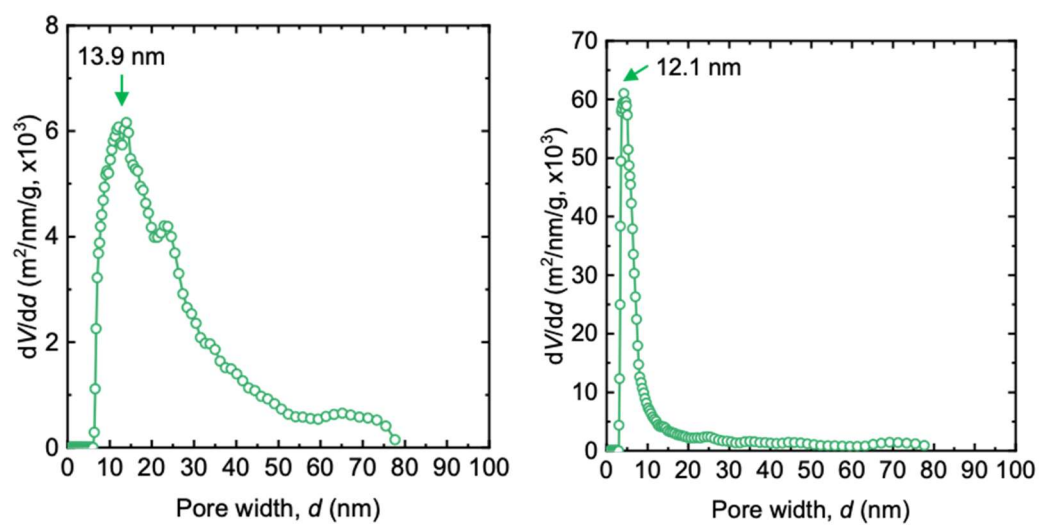


図 3.2.2 DFT 解析により求めた細孔径分布(左: RH)(右: RH-OX)

3.4 SEM-EDS による測定

RH-b、RH-w、および OX の断面を走査型電子顕微鏡(SEM) (キーエンス、VE-9800) で観察した。以下の図 3.3.2 に 撮影した写真を載せる。また、走査型電子顕微鏡(SEM)(日本電子 JSM-6060LA)を用いて観測したエネルギー分散型 X 線分光(EDS)は電子線照射により発生する特性 X 線をエネルギーで分光し、検出する分析方法である。基底状態の原子に電子線を照射して放出される特性 X 線を利用して元素分析を行うことが出来る。以下の図 3.3.3 に EDS 分析マッピング結果分析箇所を示した画像を示す。

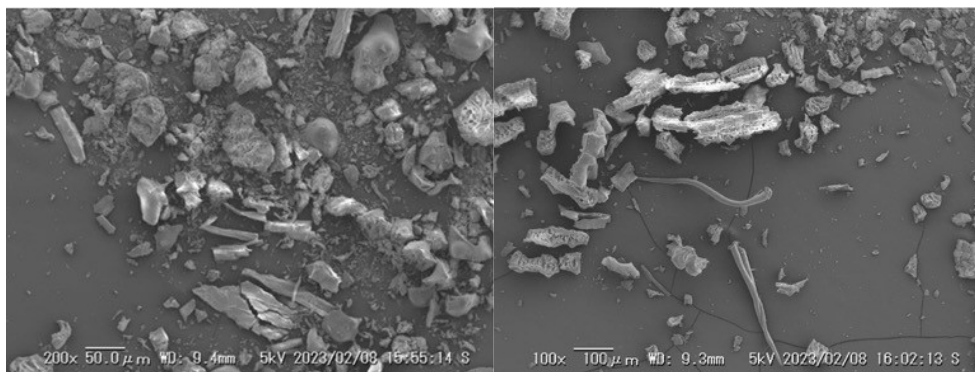


図 3.3.2 RH-b の断面 SEM 画像

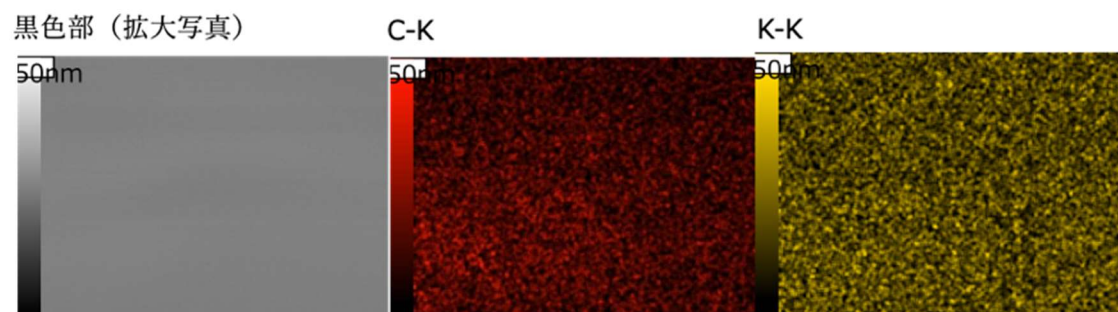
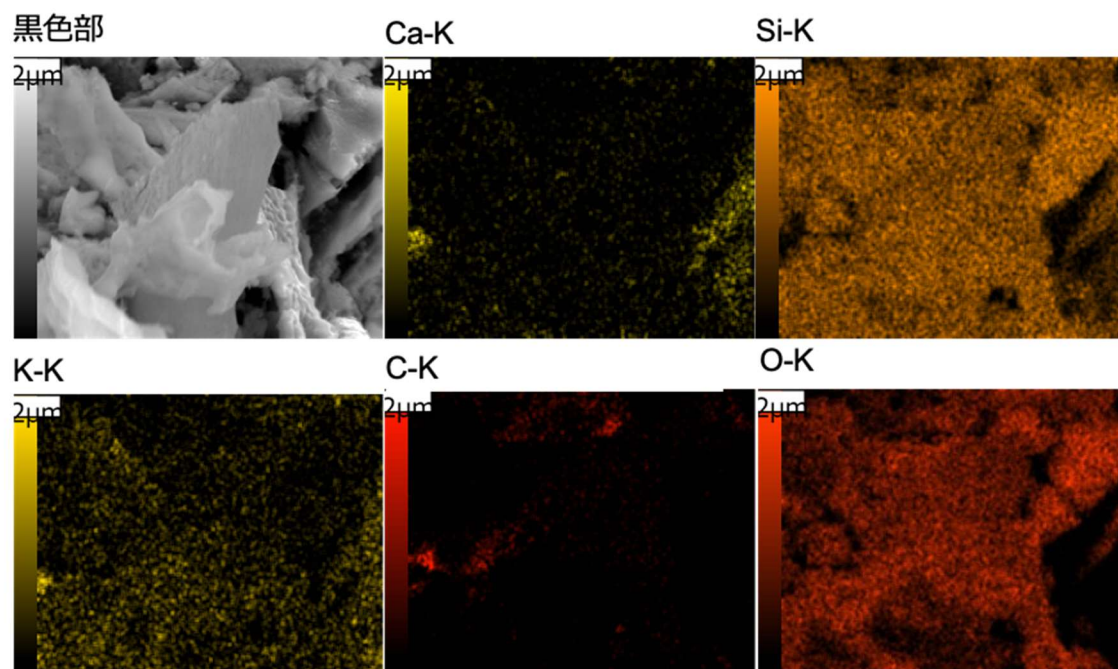


図 3. 3.2 RH-b の SEM-EDS 元素マッピング分析画像

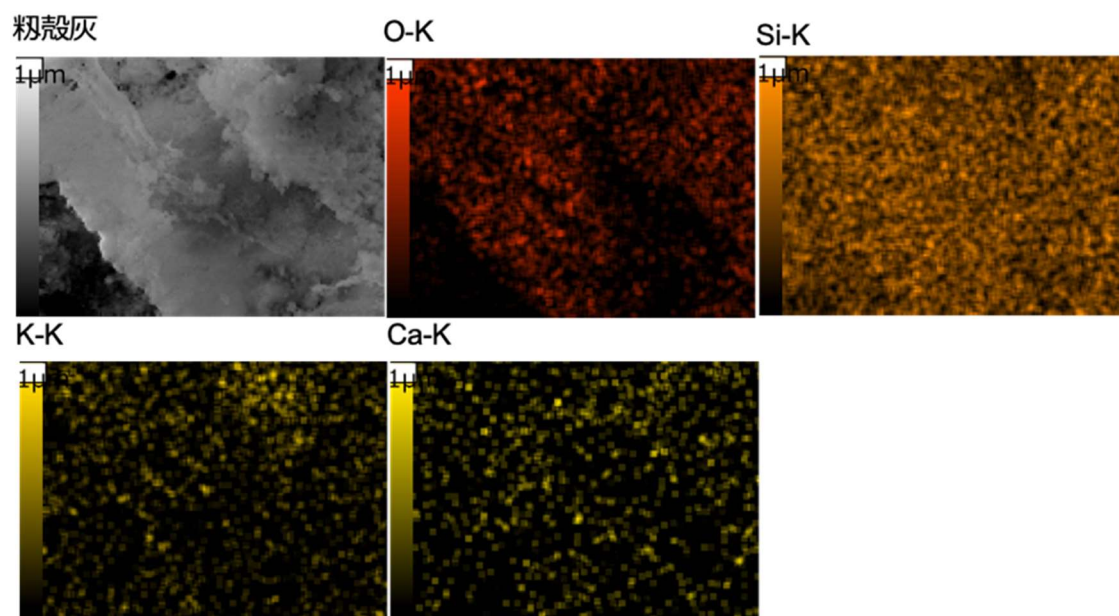


図 3.3.1 RH-w の SEM-EDS 元素マッピング画像

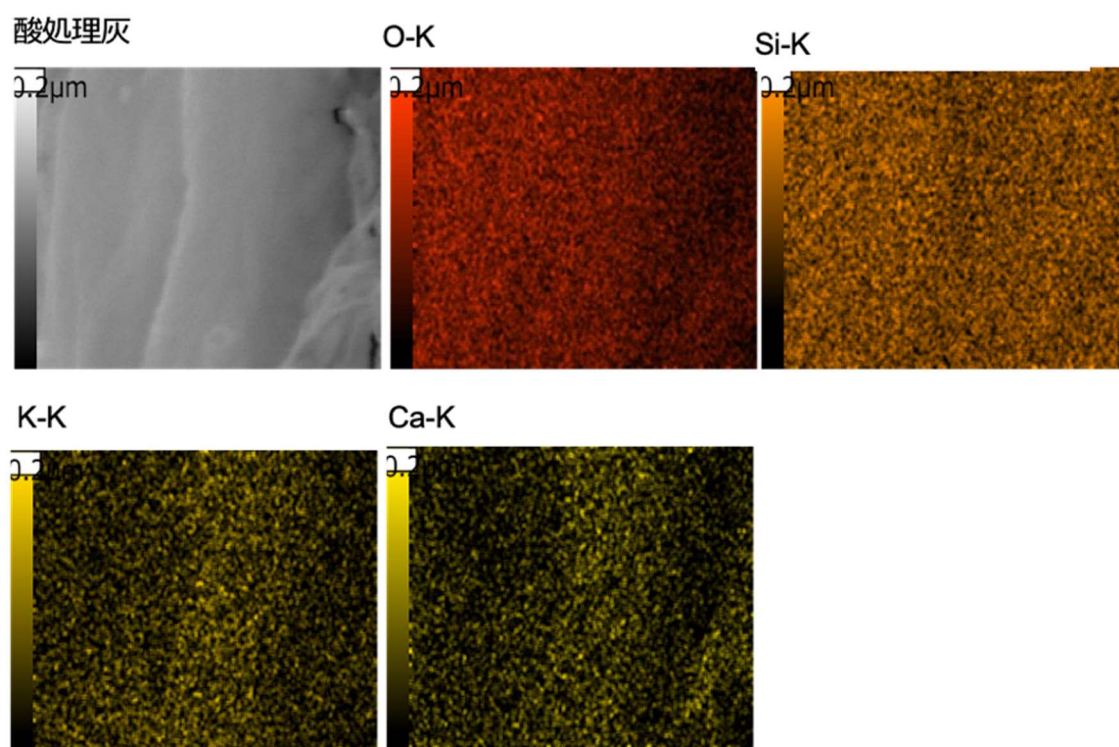


図 3.3.3 RH-OX の SEM-EDS 元素マッピング分析画像

これまでの元素分析の結果 RH-b では二酸化ケイ素の純度が 99.6 %以上であり高純度なバイオマスシリカを回収出来たが、SEM 画像では粒子が不定形であり、粗大な粒子であった。また、SEM-EDS による分析の結果 RH-b の SEM 画像では炭素が存在しているのに対し、RH-w および RH-OX では炭素が存在していない。またそれぞれ表面にカルシウムやカリウムが分布しているが、RH-b の写真では炭素が存在しているポイントに集中していることが見て取れる。特に RH-b の拡大部の写真では、粒子の表面に炭素とカリウムのみが分布している画像を撮影することが出来た。そのため、これらの金属が炭素の黒色部に寄与しているのではないかと考えた。

3.4 XRD 分析

図 3.4.2 に RH、RH-OX、RH-b、 SiO_2 の XRD パターンを載せる。XRD パターンでは全ての灰でグラファイトによるピークを観測することが出来なかった。つまり SEM-EDS の結果とも合わせて考えると、黒色部の表面には炭素が存在しており、その炭素はアモルファスな炭素であるにも関わらず、未燃分として残留している。

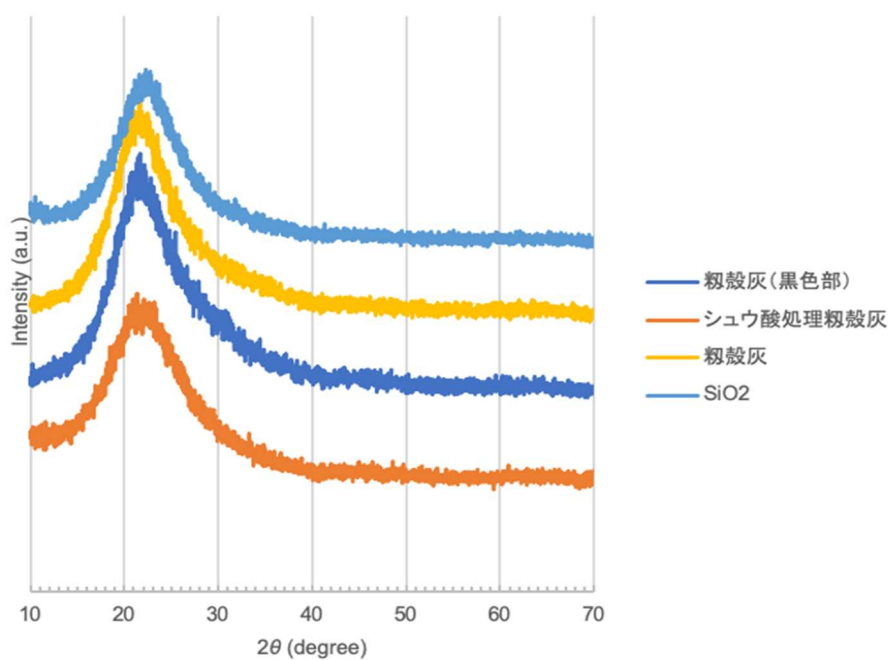


図 3.4.2 観測された XRD パターン

3.5 K 種による未燃炭素製造プロセス

これまでの実験により、通常 700℃で焼成した場合燃焼しきる炭素が未燃炭素として残る原因について検討した。SEM 画像などでも炭素の周りにはカリウムやカルシウムが存在していたため、これらの元素が炭素の燃焼を阻害しているのではないかと考えた。そこでカリウムを例に取り、どのように寄与することで未燃炭素を残留させているのかについて検討する。以下の図 3.5.1 に炭素が残留するプロセスのアウトラインを載せる。

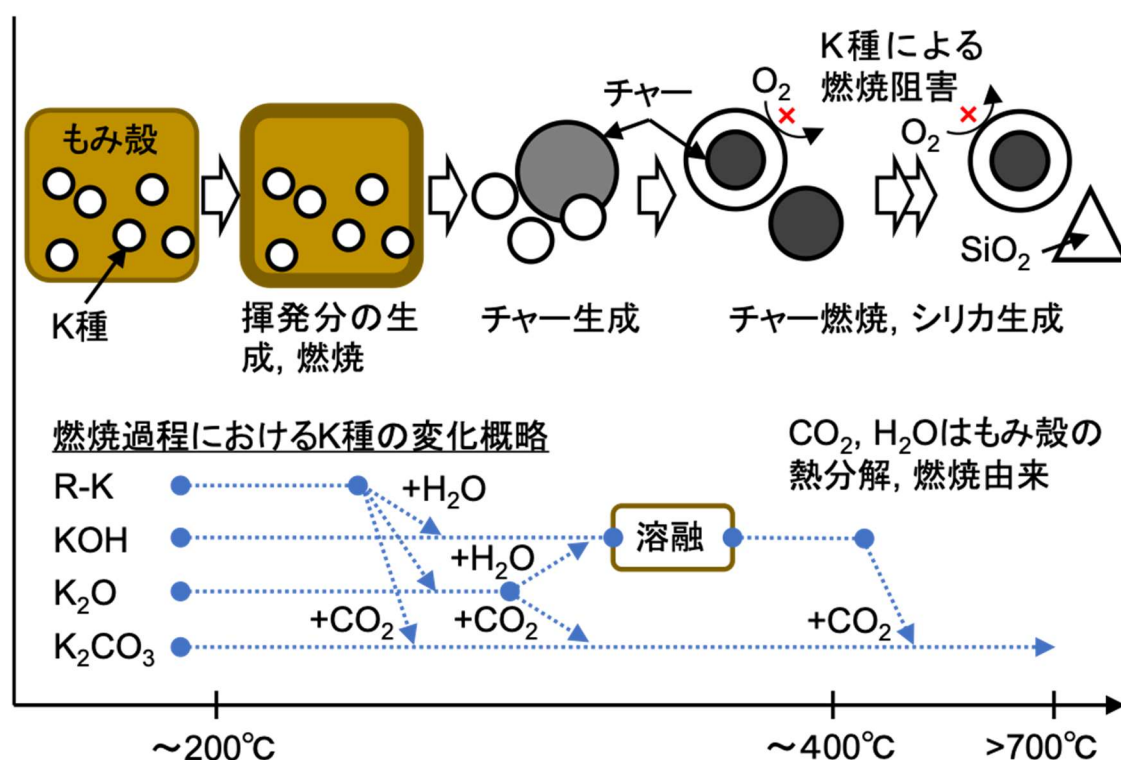


図 3.5.1 カリウムによる未燃炭素製造プロセス

まず、最も重要なことは水酸化カリウムが 360℃付近で熔融するという点です。カリウムはもみ殻中に存在していますが、燃焼の過程で生じる二酸化炭素や水と反応し、酸化カリウムや、炭酸カリウムなど多様な化学形態をとります。今回注目する水酸化カリウムについても燃焼の過程で生じることが多数の論文で示されています。酸化カリウムや炭酸カリウムは高温でも固体のままです。一方の水酸化カリウムは 360℃付近で熔融するため、熔融によりチャーの一部を液層内に含有します。この時、カリウム塩に取り囲まれたチャーには酸素がアクセスできないため未燃チャーが残留したのではないかと考える。これは水酸化カルシウムについても同様の理論が当てはまるものの、水酸化カルシウムは 570℃付近で熔融する。セルロースやヘミセルロースは 400℃～500℃で燃焼するため、水酸化カルシウ

ムが取り囲めるだけのチャーが残っていなかったのではないかと考える。以上より未燃炭素はKに起因して生じたと結論づけた。同様の報告例として高カルシウム石炭がボイラ燃焼法で未燃炭素を多く生成する傾向が報告されているが、カリウム種の影響を論じたのは初めてではないかと考える。

3.6 カリウムおよびカルシウム担持

3.5に示したプロセスを検証するために、シュウ酸で洗浄し、脱カリウム、脱カルシウムした粃殻に水酸化カリウム、および水酸化カルシウムが乾燥基準で10 wt%担持するように含浸担持させ灰化させる実験を行なった。

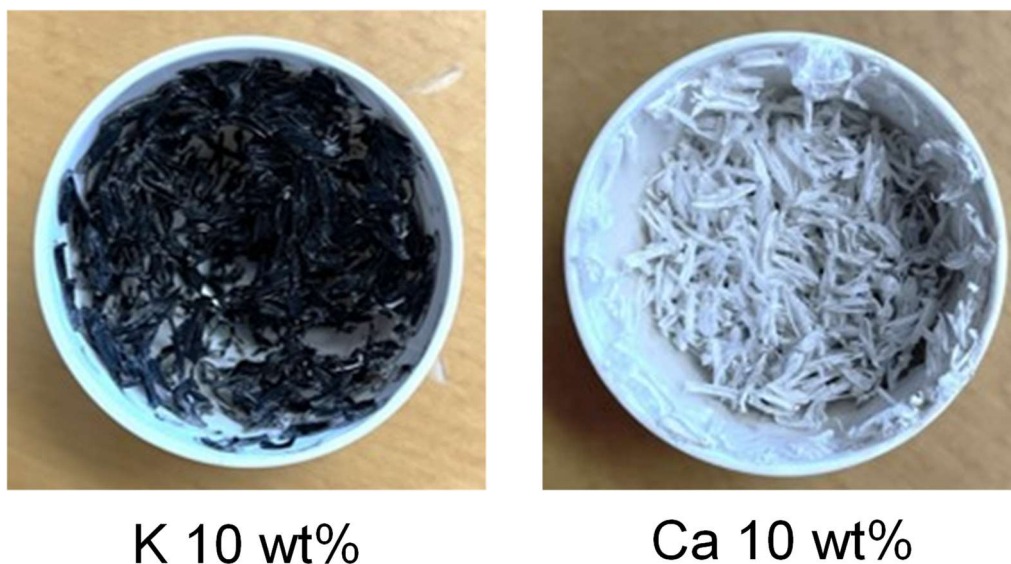


図 3.6.1 (左:KOH)(右:Ca(OH)₂)を含浸担持させた粃殻の灰

図 3.6.1 から分かるように、カリウムを含浸担持させた場合は灰の大半が黒色化するのに対し、カルシウムを含浸担持させたものには黒色部が見られなかった。これらの実験から灰の黒色部は未燃炭素であり、通常であれば燃える炭素が未燃炭素として残るのは粃殻に含まれるカリウムが原因であることが分かった。また、カリウムを含浸担持させた灰については一部が溶融していた。水酸化カルシウムを含浸担持させた際に未燃炭素が製造されなかった理由は水酸化カルシウムの融点が炭素燃焼の温度域と比べて高かったためだと考えられる。

3.6.1 カリウム担持量の増加に伴う未燃炭素の変化

カリウムを含浸担持させることで、未燃炭素を含むバイオマスシリカが回収されることが確認できた。そこで、そのメカニズムを検証するため、含浸担持させる水酸化カリウムの量を増やし、灰化させることでバイオマスシリカに起こる変化を調べた。以下の図 3.4.2 にカリウムの担持量増加に伴う燃焼灰炭素含有率の変化の様子をグラフに示す。グラフの黒線が実際に測定した値をプロットしたもので、赤線が燃焼の過程で籾殻中のカリウムが全て炭酸カリウムになったと仮定したときのグラフである。籾殻中のカリウム

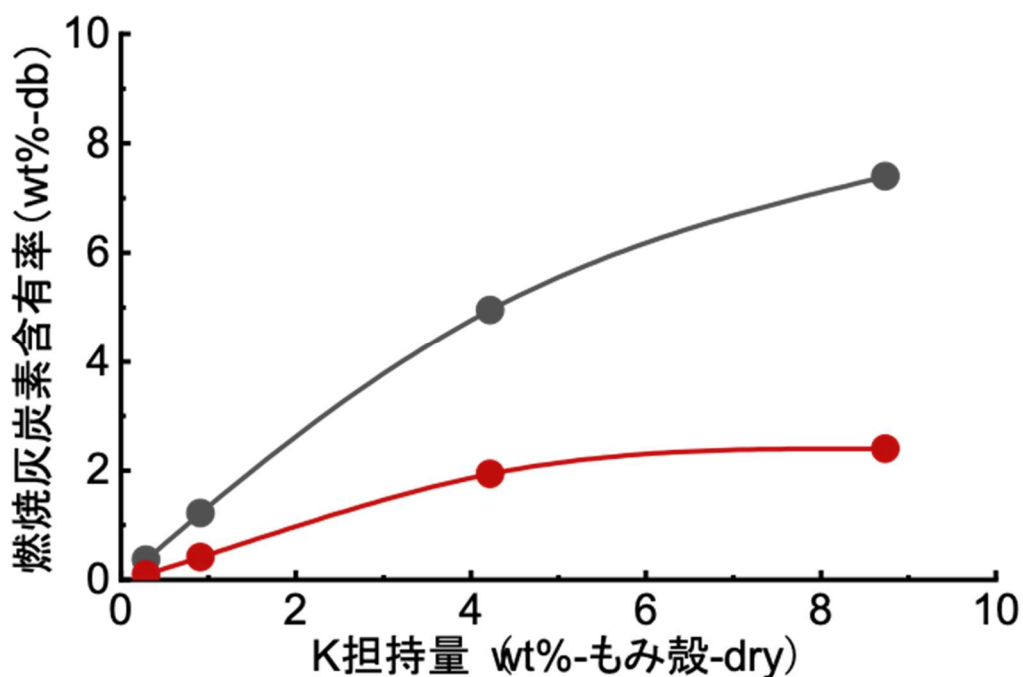


図 3.4.2 K 担持量の増加に伴う燃焼灰炭素含有率の変化

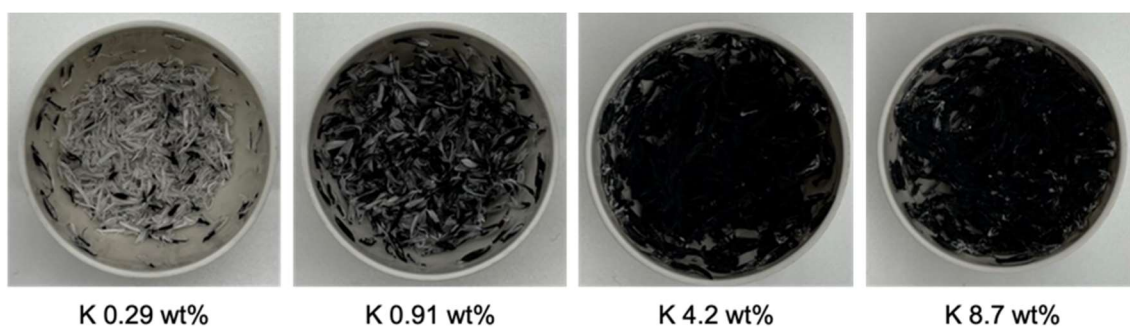


図 3.4.3 水酸化カリウムの担持量による変化写真

3.7 熱重量分析(TGA)

籾殻の熱分解特性を検討するために、TGA (Thermogravimetric Analysis, 熱重量分析)分析を行った。測定装置は HITACHI 熱重量示差熱同時測定装置 STA 7200 を使用した。試料約 4 mg を Pt 容器に投入し、200 ml/min の Air 流通下での分析に供した。試料の乾燥基準重量に対する昇温の過程で生じる揮発や熱分解等による重量減少を時間の関数として測定した。温度変化は、30 °C から 1000 °C まで 20 °C/min で昇温し、1000 °C で 30 分間保持した。この時測定された反応率（分解率）を X とし、 X を時間微分することで、熱分解の反応速度を調べ、 dX/dt プロファイルを作製した。以下の図 3.7.1 に dX/dt プロファイルを示す。また、昇温の過程における重量減少量($1-X$)と温度についてプロットしたものを以下の図 3.7.2 および 3.7.3 に示す。

農作物や木材、植物など有機物を含む一般のバイオマスの熱分解においては、含有水分が蒸発した際に揮発性の高い低分子成分から揮発する。例えば、180～300 °Cではヘミセルロースが、240～400 °Cではセルロース、そして 280～550 °Cでリグニンがそれぞれ熱分解する。本実験では 250～400 °C付近でセルロースおよびヘミセルロースの酸化燃焼による発熱と 400～500 °C付近のセルロースとリグニンの燃焼に伴う発熱からなる 2 段階の反応挙動が確認され、既往研究において確認されている結果と一致している。また、これまでの研究により水酸化カリウムが 360 °C付近で溶融することで、未燃チャーが残留しやすくなり、黒色部として析出してしまうと論じたが、水酸化カルシウムが溶融する 575 °C付近では全ての糖類が燃焼していることから、上で述べたメカニズムの妥当性が示唆される。

黒色部および OX の TGA の試験結果を以下の図 3.7.2 及び図 3.7.3 に示す。TGA の結果、1000 度まで加熱した場合においても激しい重量減少は見られなかった。これは黒色部においては焼成温度を 1000 度まで上昇させた場合にも未燃チャーが形成されたことを示しており、一方の OX の方においては未燃チャーなどの可燃物質が全て燃焼していたためだと考えられる。また、DTA の実験により籾殻は焼成の過程で 2 段階に分けて燃焼することが示されており、それによる重量減少も 2 段階に分けて起きる。二つのグラフを見比べると黒色部のグラフではわずかではあるが 2 段階に分けて重量減少が起きたことが観測できる。このことは水酸化カリウムに溶融したチャーは未燃チャーを形成し、1000 度まで加熱した場合にも残ると考察したが、全てのチャーが残るわけではなく、一部のチャーについては燃焼するのではないかと考察し、さらに高温の条件下で行うことが出来れば、より多くの未燃チャーを燃焼させることが出来るのではないかと考える。

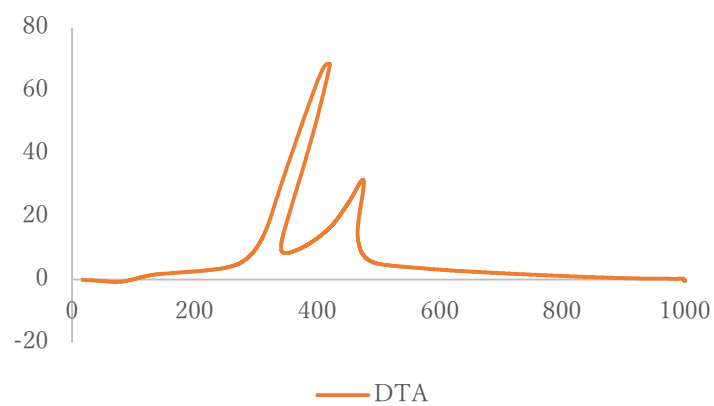


図 3.7.1 空気流通下における靱殻の dX/dt プロファイル

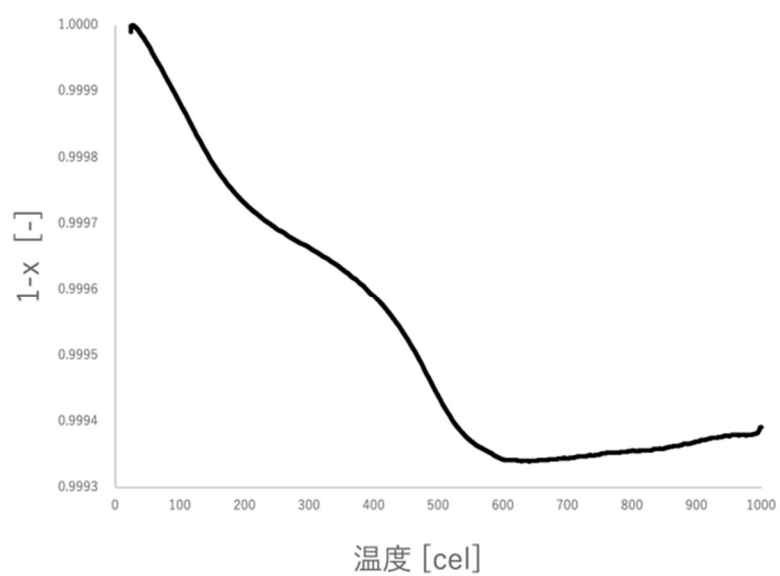


図 3.7.2 黒色部の TGA

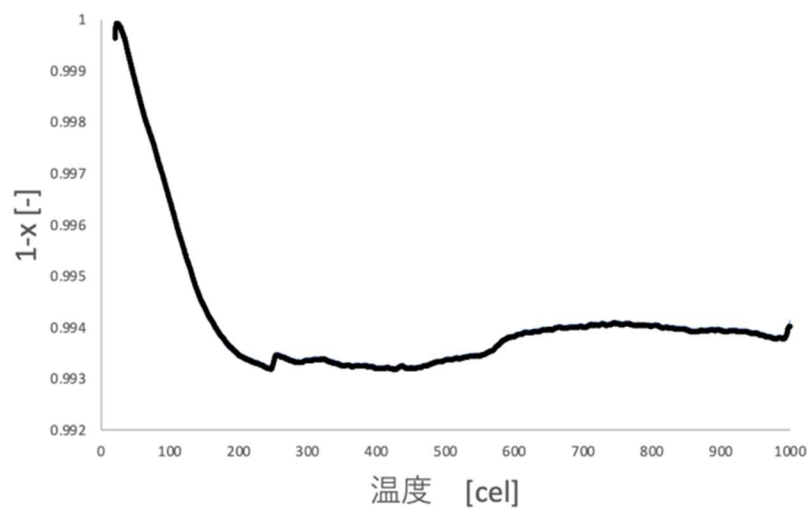


図 3.7.3 OX の TGA

3.8 TEM-EDS 分析

未燃炭素の極微量領域における構造・形態観察、結晶構造および元素分布を評価するために、日本電子株式会社(JEOL)製透過電子顕微鏡 FETEM-2100F 及びそれに付属のエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) を使用して、分析実験を行った。TEM 観察は、電子線を試料に照射し、その透過する電子を磁界レンズで拡大することにより、試料中の構造を観察する手法である。そのため、その試料は事前に試料を電子が透過するように、良好な TEM 像を得るためには $0.1\sim0.2\mu\text{m}$ ぐらいに薄片化する必要がある。本実験では乳鉢で灰を粉碎し薄片試料を作り、グリッド状に掬い取るにより TEM および EDS 試料とした。

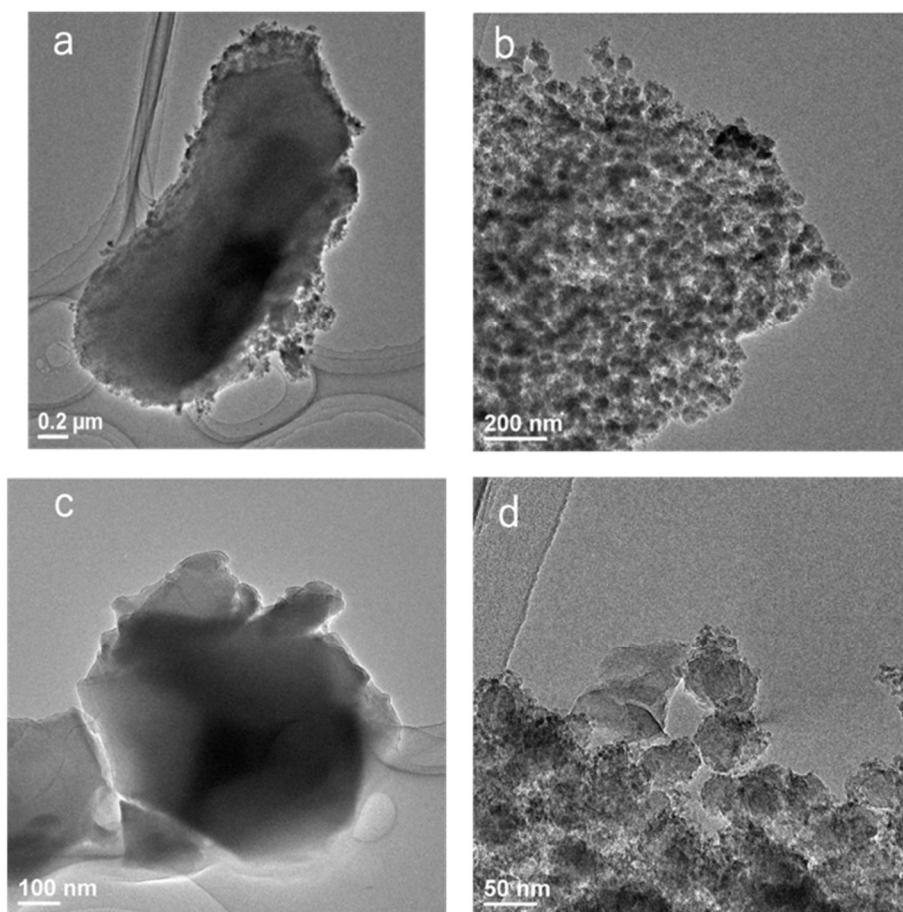


図 3.7.2 RH-OX の TEM 写真

図 3.7.2 に TEM を用いて撮影したシュウ酸処理灰の微小領域の写真を載せる。酸処理を行うことでシリカの純度を 99 % 以上にすることが出来た。そこで粒子の形状および大きさを TEM 写真で観測した。写真によると粒子に関しては 100～200 nm の粒子径であり粒子を小さくすることが出来た。しかし形状に関して c のようなはロッド状のものが多く、タイヤ業界など一部の業界では利用可能なものの、バイオマスシリカを広く普及させるために、より球状化のバイオマスシリカの回収方法の検討が必要となった。また、RH-b および RH-OX の EDS による元素マッピング分析の結果を以下の図 3.7.3 に示す。

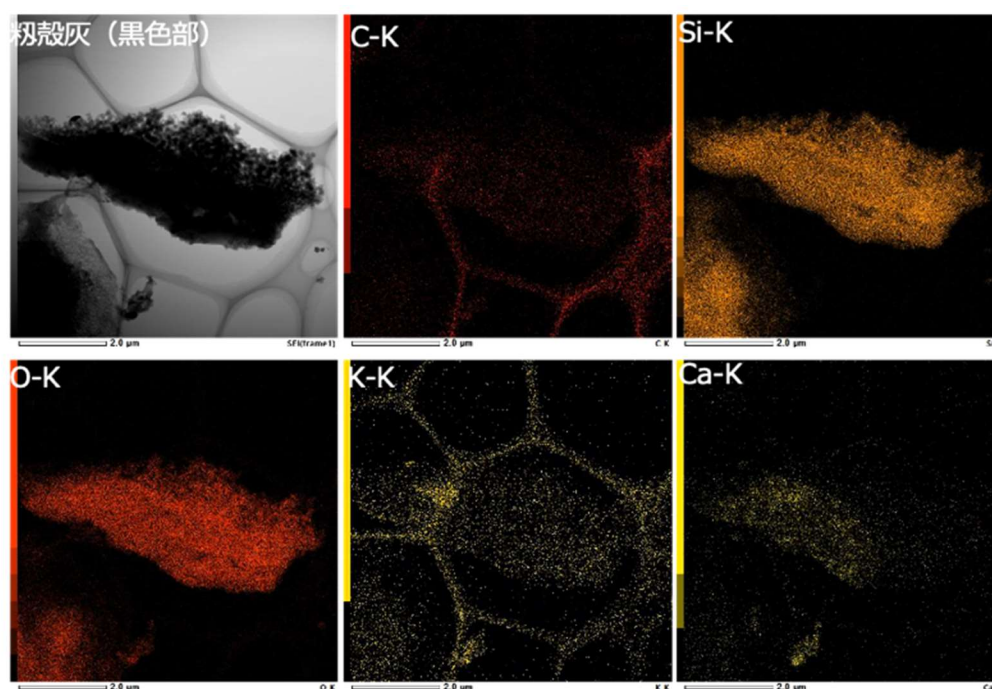


図 3.7.2 RH-b の TEM-EDS 元素マッピング分析画像

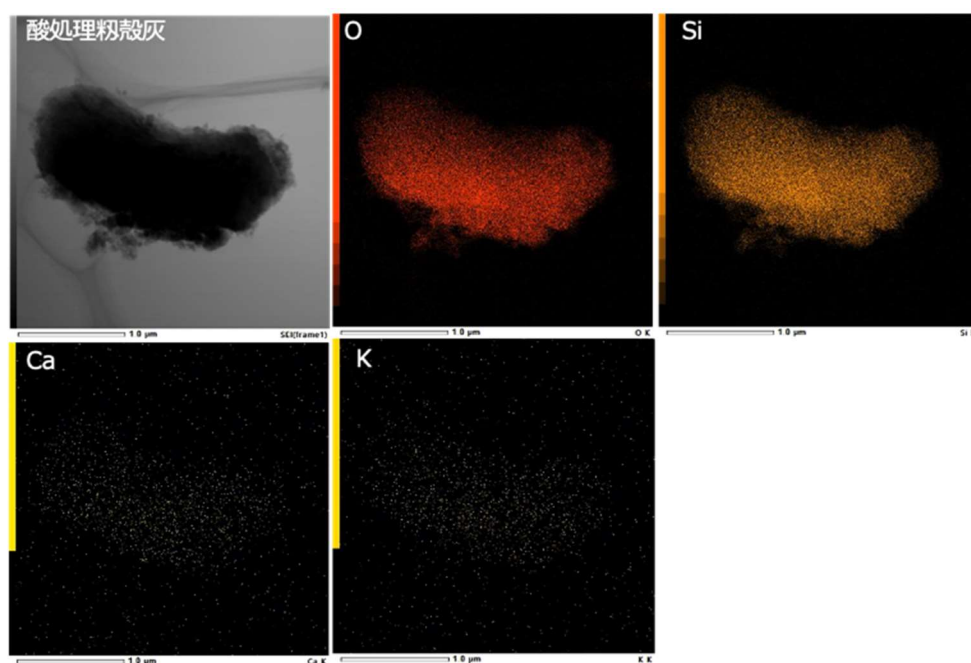


図 3.7.3 RH-OX の TEM-EDS 元素マッピング分析画像

3.8 X線光電子分光法(XPS)

X線光電子分光法は表面数 nm に存在する元素に対し、定性・定量的な分析が出来るのみに限らず、材料の特性を決める化学結合状態分析が出来る手法として広く普及している。固体表面における光電子放出の模式図を図 3.8.1 に示す。



図 3.8.1 光電子放出模式図

また、図 3.8.2 にシュウ酸処理を施した籾殻、図 3.8.3 に黒色部を分析して得られた光電子スペクトル(ワイドスペクトル)を示す。光電子は各電子軌道から放出されるため、得られる光電子ピークは元素と電子軌道で表記される。2つの図を見比べると、シュウ酸処理を施した燃焼灰にはカリウムやカルシウムといった元素のピークが見られないものの、黒色部ではカリウムや、カルシウムに由来するピークが確認できた。

また、黒色部の炭素のピークについては拡大したものを以下の図 3.8.4 に示す。280~284 eVに見られるピークは炭素元素そのものによるピークだと考えられる。一方で、288~292 eV付近で見られるピークはカルボキシル基のものであるため、カリウムやカルシウムといった金属元素の存在も考慮すると、炭酸カルシウムや炭酸カルシウムといった状態で存在しているのではないかと考えられる。>292 eV以降で見られるピークはカリウム元素のピークである。

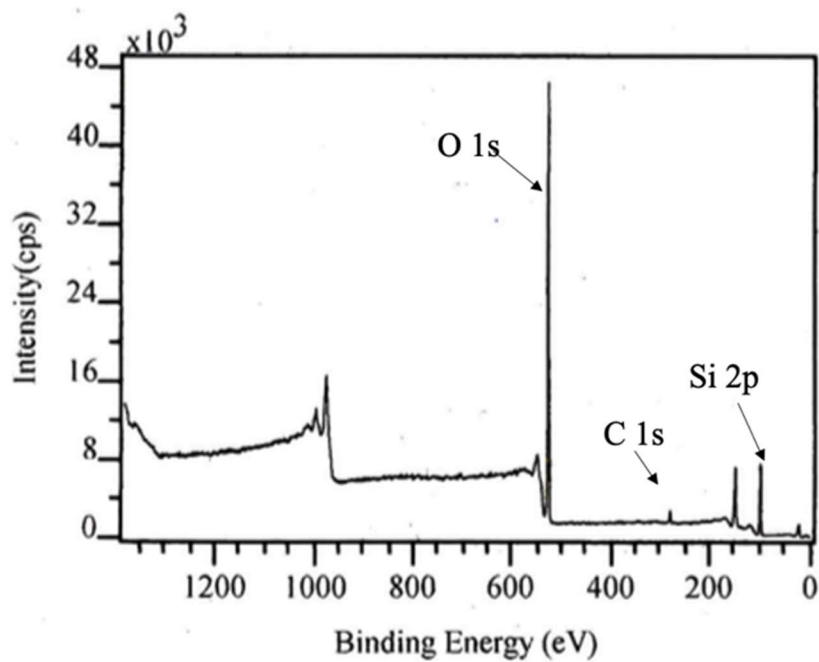


図 3.8.2 OX の光電子スペクトル(ワイドスペクトル)

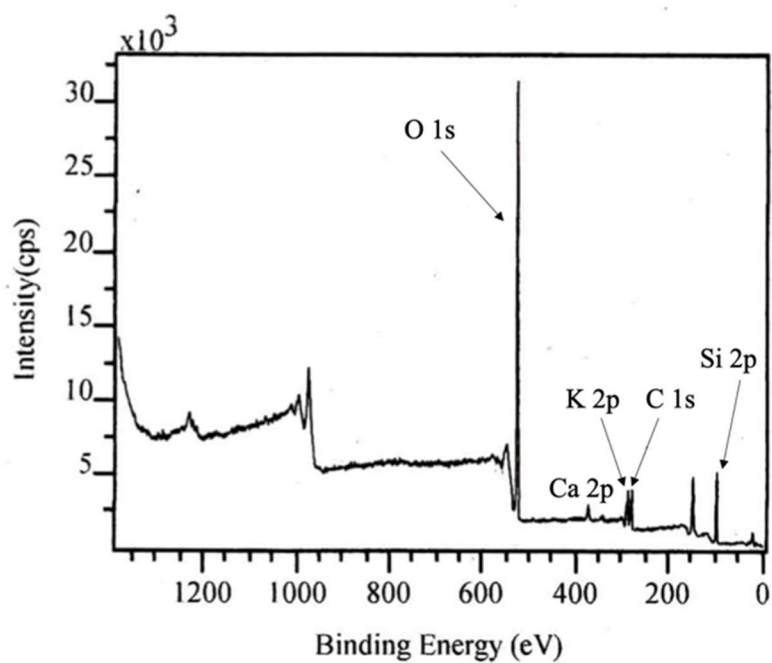


図 3.8.3 黒色部の光電子スペクトル(ワイドスペクトル)

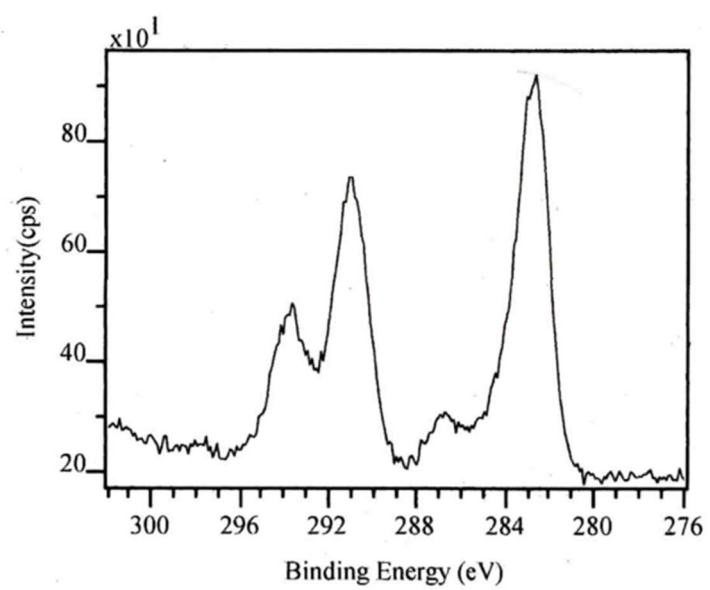


図 3.8.4 黒色部中の C のピークシフト

第 4 章 溶解・析出法

4.1 多段熱水・アルカリ温水抽出プロセス

3章ではバイオマスシリカの最も簡易な回収方法として燃焼法を用いて、燃焼法でバイオマスシリカを回収するためには事前に酸処理を施すことでカリウムを取り除くことが重要であることが分かった。しかし、燃焼法で得られるバイオマスシリカには粒子径の大きなシリカが多数含まれており粒子径にばらつきがあり、粒子径状および純度についての更なる向上を検討した。そこで、本実験室で従来から用いている多段熱水・アルカリ温水抽出プロセスに着目した。本プロセスでは、3段階の処理により靱殻を成分分離して複数の化学品原料を製造することを目指した。本実験で用いた多段熱水・アルカリ温水プロセスの写真を以下の図4.1に示す。



図 4.1.1 多段熱水抽出装置

上の写真の多段熱水抽出装置を用いることで、靱殻に含まれる有機物も化学品原料と変換することが出来るコプロダクションシステムの開発を検討した。具体的に靱殻にはシリカの他に、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、金属種が含まれている。まず1段目は80℃で水熱処理を行い、続いて2段目では180℃で水熱処理を行う。1段目では金属種を取り除くことができ、2段目ではヘミセルロースの大半、リグニンおよびシリカの一部を回収することが出来る。ヘミセルロースは食品用添加剤の原料として利用される、またリグニンとシリカはリグニンシリカ複合体として利用することで粘性を帯び、生分解性を有するシール剤などへの応用が検討されている。

2段の水熱処理後、回収した溶液にエタノールを加え、アルカリ処理を行う。その後濾過を行うことでセルロースを回収することが出来る。セルロースを原料とする製品は非常に多岐に渡っており、パルプを直接利用する紙製品をはじめ、セロハンフィルム、コットン繊維、キュプラ繊維やレーヨン繊維といった衣類にも使用される他、食品や化粧品、医薬品であれば人工透析用中空糸や有効成分を含む錠剤が体内で崩壊するための成形剤としても広く利用されている。一方、アルカリ処理で得られる抽出液はこれまで用途が未定であったが、シリカを含有することが推察された。そこで、同抽出液に硫酸を用いて pH が 1 以下になるように調整し酸性化した。ともに析出するリグニンを除去するために燃焼したところシリカが得られた。

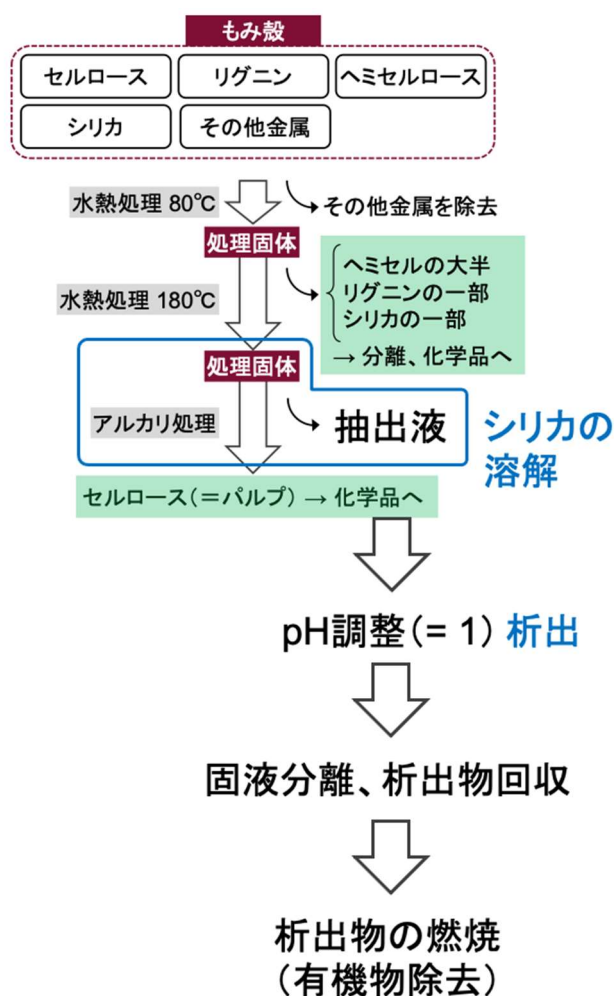


図 4.1.2 溶解・析出法によるバイオマスシリカ製造プロセス

4.2 SEM-EDS および TEM 画像

図 4.2.1 に示すマッピング分析画像より、アルカリ処理を行なった灰の表面にはシリカ以外の金属が存在していないことが明らかになった。表 4.2.1 に示した EDS の結果からも二酸化ケイ素のみが存在していることが見てとれる。図 4.2.2 で示すように TEM 画像では RH や OX の粒子とは異なり球状の粒子が観察出来た。

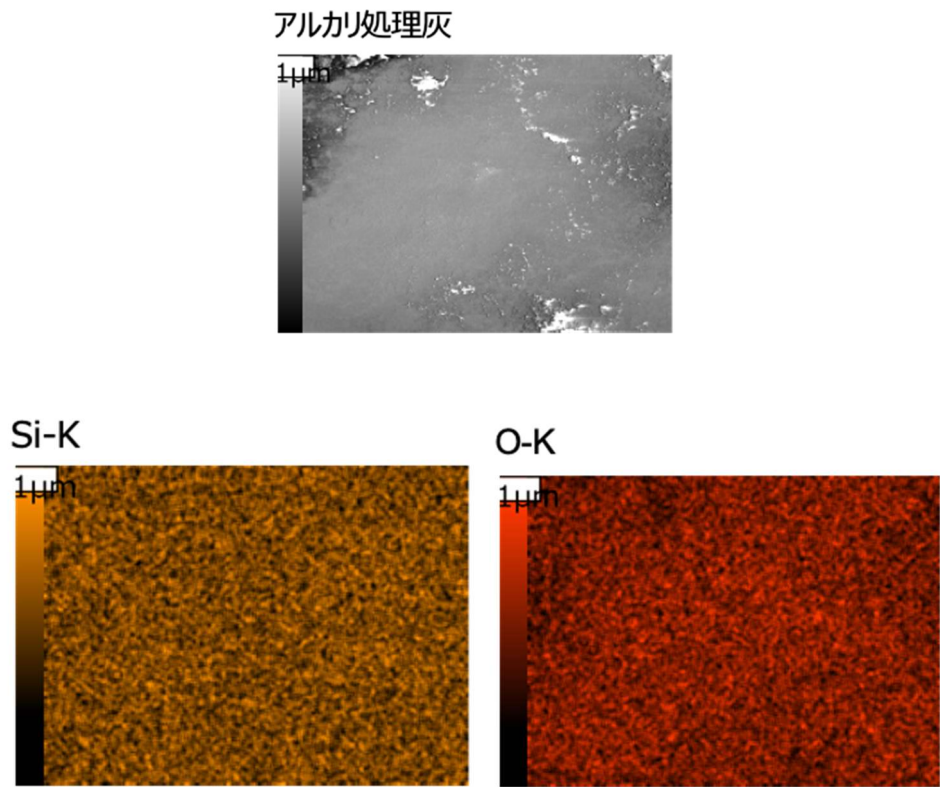


図 4.2 .1 SEM-EDS によるマッピング分析

表 4.2.1 SEM-EDS の結果

Si	O
(%)	(%)
33.89	66.11

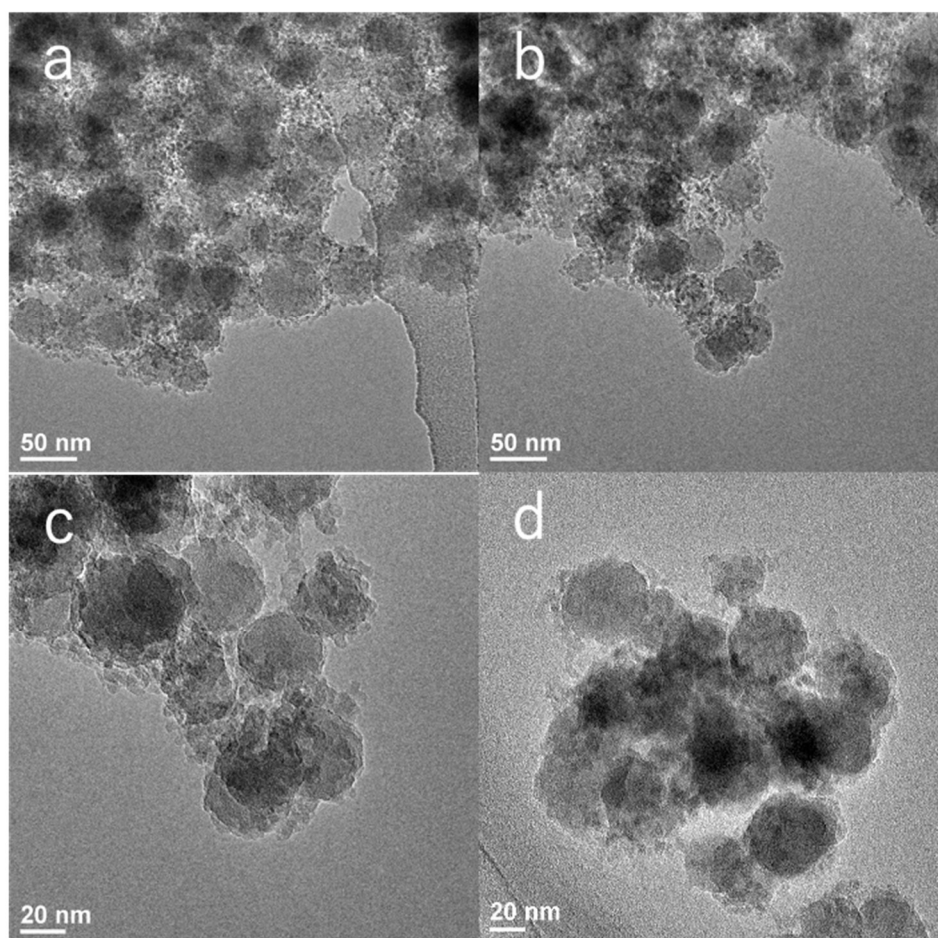


図 4.2.2 アルカリ処理灰の TEM 画像

4.3 BET 法による比表面積の測定

3.2 と同様の方法で算出したアルカリ処理灰の比表面積、窒素吸着脱着等温線、DFT 解析における細孔径分布を以下の表 4.3.1～図 4.3.2 に示す。BET 比表面積はシュウ酸処理灰＞アルカリ処理灰＞＞燃焼灰の順に大きくなっていることが分かる。また粒径分布に関しても、アルカリ処理灰よりも酸処理灰の方が均一であるという結果になった。これは SEM や TEM の観察結果とは異なる結果となった。図 4.3.3 に密度 2.2 g/ml(二酸化ケイ素)の非細孔性球形粒子を仮定した場合の表面積を示したものを載せる。TEM の写真によるとアルカリ処理灰は粒子径が 2 nm～30 nm 程度で球状であることが分かっているため、アルカリ処理灰の比表面積を算出すると 190 m²/g 程度であり、BET 法で算出した比表面積と概ね合致していることが見て取れる。シュウ酸処理灰の比表面積がアルカリ処理灰の比表面積よりも大きくなってしまった原因としては酸処理灰の表面でミクロ孔が発達している可能性が考えられる。他の金属、特にカリウムが存在する場合には溶解物が細孔を覆うため表面積が低かった可能性が高い。また、シュウ酸処理灰の比表面積の方が、アルカリ処理灰の比表面積よりも高くなってしまった原因についてはそもそも私が観測したシュウ酸処理灰の形状は一次粒子が凝集したものであり、一次粒子自体はより小さなナノオーダーの粒子となっているのではないかということも推察される。その場合、シュウ酸によって事前処理を行い焼成させるだけで粒径の小さなシリカを回収できることを示しており、凝集を防ぐことができれば、化粧品業界などのより細かな粒子形状が求められる業界においても利用が検討できる。

表 4.3.1 BET 法により求めた全細孔容積および比表面積

	全細孔容積	BET比表面積
	(mL/g)	(m ² /g)
燃焼灰	0.185	32
シュウ酸処理灰	0.477	239
アルカリ処理灰	0.853	190

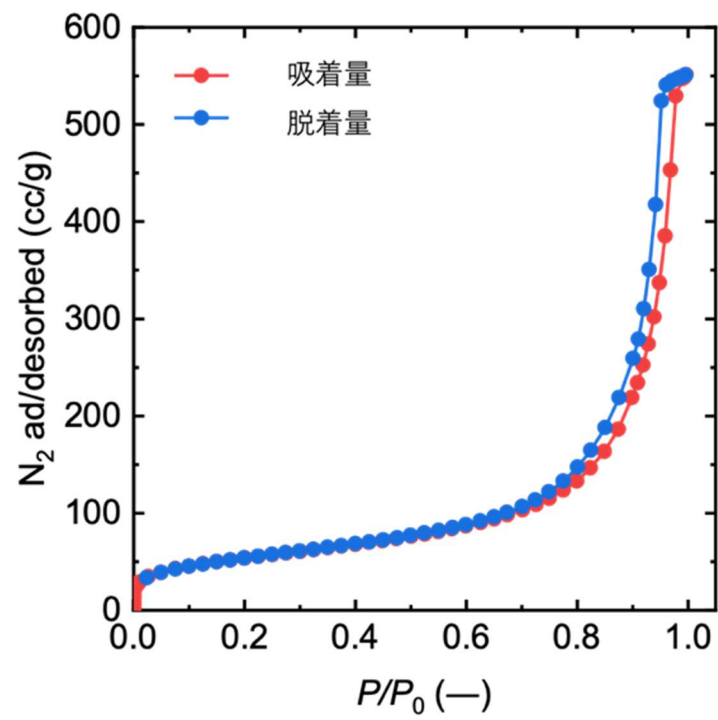


図 4.3.1 窒素吸着脱着等温線

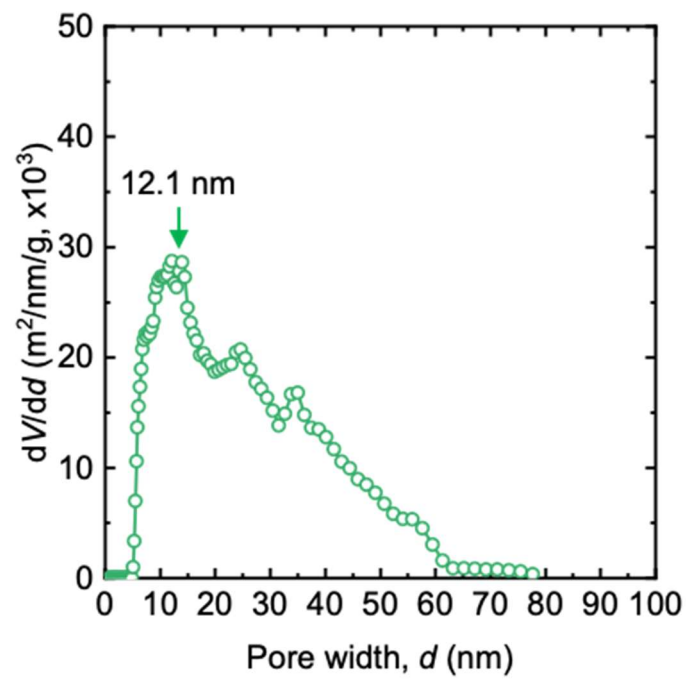


図 4.3.2 DFT 解析における細孔径分布

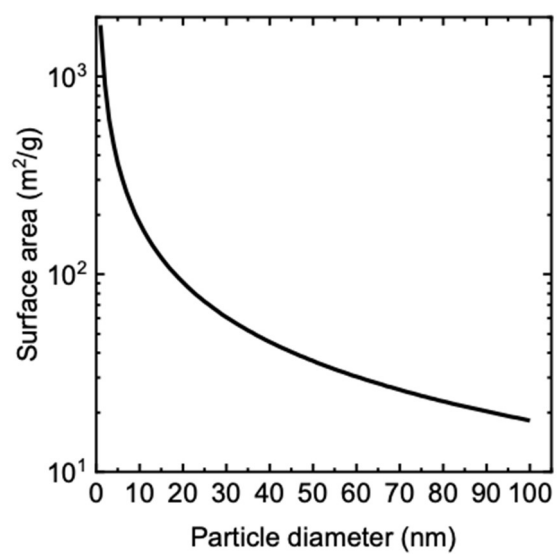


図 4.3.3 密度 2.2 g/ml(二酸化ケイ素)の非細孔性球形粒子を仮定した場合の表面積

第 5 章 結言

天然に大量に存在する籾殻はその大半が廃棄されている未利用バイオマスである。こうした資源を有効に活用することは再生可能エネルギーなどの観点からも重要である。特に籾殻に 20 %程度含まれるシリカはさまざまな業界で工業的な利用が求められている。バイオマスシリカの最も簡易な回収法は燃焼法である。しかし、燃焼法はバイオマスシリカの純度が 90 %程度にとどまり、粒子径や形状においても粗大なものが多く、工業的な利用が困難であった。燃焼法で得たバイオマスシリカには籾殻中の金属が含有するため通常は白い灰に黒色物質が含まれており、それにより純度が低下することが課題であった。

そこで燃焼法によって回収した灰に含まれる不純物の元素を特定し、事前処理を行うことで高純度なバイオマスシリカを燃焼法で回収する方法を模索した。XRF や SEM-EDX による元素分析の結果黒色部の元素は炭素の未燃分であり、その周りにカリウムやカルシウムといった元素が存在していることが分かった。通常高温で焼成した際には炭素が未燃分として残ることは稀なので、カリウムやカルシウムといった金属元素が炭素の燃焼を阻害しているのではないかと考えた。そこでカリウムやカルシウムを含浸担持させた籾殻を灰化した。すると、水酸化カリウムを含浸担持させた籾殻の灰はその大半が黒色化した。これにより、黒色化した物質は炭素であり、炭素の周りにカリウムが存在しているとき、未燃炭素として残るということが分かった。そこで事前にシュウ酸で酸処理を行うことで籾殻中のカリウムを取り除いた籾殻を灰化させたところ純度を 99 %程度まで向上させることに成功した。しかし、純度は向上したものの、粒子の形状に関しては粗大なものが多く残っており、タイヤ業界などの一部の業界を除いては利用可能な基準を満たすことが出来なかった。そこで、本研究室で用いている多段熱水・アルカリ温水抽出プロセスに注目した。このプロセス 2 段にわたる水熱処理およびアルカリ処理で籾殻に含まれる金属種やセルロースヘミセルロースを取り除くことが出来、それぞれを化学品原料として利用することが可能である。しかし、アルカリ処理後の抽出液に関しては利用法が確立されていなかった。そこで、アルカリ処理後の抽出液に多数のシリカが含まれていることに注目し、多数の処理を施すことでバイオマスシリカを回収することに成功した。このプロセスによって回収したバイオマスシリカは 99.9 %以上の純度を満たすことができ、粒子の形状に関しても球状のシリカを回収することに成功した。それにより、化粧品業界などより微細なシリカを必要とされる業界の基準をも満たし、さらに籾殻中に含まれる全ての物質を化学品原料へと変換するコプロダクションシステムを確立した。

引用文献

- [1] 日本化学会編：『標準化学用語辞典 第2版』、丸善出版（2005）
- [2] 日本化学会編：『化学便覧 応用化学編 第6版』、丸善出版（2003）
- [3] 日本化学会編：『標準化学用語辞典 第2版』、丸善出版（2005）
- [4] NEDO 再生可能エネルギー技術白書 第4章 バイオマスエネルギー, p.5
- [5] Chen et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1*, 254–259
- [6] J. Song, *et al.*, Processing bulk natural wood into a high-performance structural material, *Nature*, **2018**, 554, 224–228.
- [7] Z. Li, *et al.*, A Strong, Tough, and Scalable Structural Material from Fast-Growing Bamboo, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1906308-1906315.
- [8] Y. Chen, *et al.*, Processing Lignocellulose-Based Composites into an Ultrastrong Structural Material, *ACS Nano*. **2019**, 13, 371–376
- [9] フローリング研究所（2022）：
<https://www.woodtec.co.jp/lab/wood/knowledge/wood4/>
- [10] H. Tabata, *et al.*, Improvement of Sugar from Alkaline Pretreated Herbaceous and Woody Lignocellulosic Biomass through Visible Light Illumination in the Presence of Silicon, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **2011**, 54, 208-214.
- [11] J. Wang, *et al.*, Deep Delignification of Woody Biomass by Repeated Mild Alkaline Treatments with Pressured O₂, *ACS Omega*, **2020**, 5, 29168-29176.
- [12] T. Thalagala, *et al.*, Study on a New Preparation of D-Glucose Rich Fractions from Various Lignocelluloses through a Two-step Extraction with Sulfuric acid, *J. Appl. Glycosci.*, **2009**, 56, 1-6.
- [13] M. Sevilla, *et al.*, Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides, *Eur. J.* **2009**, 15, 4195–4203.
- [14] T. Wang, *et al.*, A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2018**, 90, 223–247.
- [15] Wang SZ, Miller A, Llamazos E, Fonseca F, Baxter L. Biomass fly ash in concrete: mixture proportioning and mechanical properties. *Fuel* 2008;87(3):365–71.
- [16] 2016 Report by EIA (U.S. Energy Information Administration)
- [17] JWBA (2017) <https://www.jwba.or.jp/woody-biomass-guidebook/>
- [18] Enecho METI (2015) <https://www.enecho.meti.go.jp/>
- [19] 化学工学会, 日本エネルギー学会, バイオマスプロセスハンドブック
- [20] Veranth JM, Pershing DW, Sarofim AF, Shield JE. Sources of unburned carbon in the fly ash produced from low-NO_x pulverized coal combustion; 1998. p. 1737–44.
- [21] S.Kumagai, *et al.*, Fractionation and Saccharification of Cellulose and Hemicellulose in Rice

- Hull by Hot-Compressed-Water Treatment with Two-Step Heating, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **2004**, 83, 776-781.
- [22] Wei XL, Lopez C, von Puttkamer T, Schnell U, Unterberger S, Hein KRG. Assessment of chlorine-alkali-mineral interactions during co-combustion of coal and straw. *Energy & Fuels* 2002;16(5):1095–108.
- [23] T. Liu, *et al.*, Selective Production of Phenolic Monomers and Biochar by Pyrolysis of Lignin with Internal Recycling of Heavy Oil, *Energy Fuels*, **2020**, 34, 7183-7189.
- [24] S.Kudo, *et al.*, Improvement of Pelletability of Woody Biomass by Torrefaction under Pressurized Steam, *Energy Fuels*, **2019**, 33, 11253-11262
- [25] Brown RC, Dykstra J. Systematic-errors in the use of loss-on-ignition to measure unburned carbon in fly-ash. *Fuel* 1995;74(4):570–4.
- [26] Bellotto M, Boni C, Caridi A, Cereda E, Chemelli C, Marcazzan GMB, et al. Analysis of coal fly ash by bulk and surface characterization techniques. *MRS Online Proc Library* 1989;178:45–56.
- [27] NREL technical Report “Determination of Ash in Biomass”
- [28] NREL technical Report “Determination of Extractives in Biomass”
- [29] NREL technical Report “Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass”
- [30] Lam, P. S.; Sokhansanji, S.; Bi, X.; Lim, C. Van der stelt J.; Melin, S. Energy Input and Quality of Pellets Made from Steam-Exploded Douglas Fir (*Pseudotsuga menziesii*). *Energy Fuels* **2011**, 25 (4), 1521-1528
- [31] Lam, P. S.; Lam, P. Y.; Sokhansanj, S.; Bi, X. T.; Lim, C. J. Mechanical and compositional characteristics of steam-treated Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii* L.) during pelletization. *Biomass Bioenergy* **2013**, 56, 116– 126
- [32] Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlate, C.; Sluiter, J.; Templeton, D., Determination of Ash in Biomass. *NREL Technical Report* **2008**, 510-42622.
- [33] Idesh, S.; Kudo, S.; Norinaga, K.; Hayashi, J.-i. Catalytic Hydrothermal Reforming of Jatropha Oil in Subcritical Water for the Production of Green Fuels: Characteristics of Reactions over Pt and Ni Catalysts. *Energy Fuels* **2013**, 27, 4796– 4803
- [34] Karnowo.; Kudo, S.; Mori, A.; Zahara, Z. F.; Norinaga, K.; Hayashi, J.-i. Modification of Reactivity and Strength of Formed Coke from Victorian Lignite by Leaching of Metallic Species. *ISIJ International* **2015**, 55 (4), 765-774
- [35] Liu, J.; Luo, L.; Ma, J.; Zhang, H.; Jiang, X.; Chemical Properties of Superfine Pulverized Coal Particles. 3. Nuclear Magnetic Resonance Analysis of Carbon Structure Features. *Energy fuels* **2016**, 30 (8), 6321-6329

- [36] Kudo, S.; Mori, A.; Hayashi, G.; Yoshida, T.; Okuyama, N.; Norinaga, K.; Hayashi, J.-i. Characteristic Properties of Lignite To Be Converted to High-Strength Coke by Hot Briquetting and Carbonization. *Energy Fuels* **2018**, 32, 4364– 4371
- [37] Brech, Y. L.; Raya, J.; Delmotte, L.; Brosse, N.; Gadiou, R.; Dufour, A. Characterization of biomass char formation investigated by advanced solid state NMR. *Carbon* **2016**, 108, 165-177
- [38] Mori, A.; Kubo, S.; Kudo, S.; Norinaga, K.; Kanai, T.; Aoki, H.; Hayashi, J.-i. Preparation of High-Strength Coke by Carbonization of Hot-Briquetted Victorian Brown Coal. *Energy Fuels* **2012**, 26, 296– 301
- [39] Aditya Wibawa, U. P. M. Ashik, Shinji Kudo, Shusaku Asano, Yusuke Dohi, Tetsuya Yamamoto, Yuki Kimura, Xiangpeng Gao, Jun-ichiro Hayashi. Preparation of Formed Coke from Biomass by Sequence of Torrefaction, Binderless Hot Briquetting and Carbonization. *ISIJ International* **2022**, 62 (8), 1629-1638.
- [40] Andrzej Strugała, Andrzej Rozwadowski, Tadeusz Dziok. Mechanism of Coking Pressure Generation in the Light of the Results of Laboratory Tests. *Energies* **2022**, 15 (6), 2044.
- [41] Van der Stelt, M.J.C.; Gerhauser, H.; Kiel, J.H.A.; Ptasiński, K.J. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy* **2011**, 35 (9), 3748-3762
- [42] Iroba, K. L.; Tabil, L. G.; Sokhansanj, S.; Venkatesh, M. Producing durable pellets from barley straw subjected to radio frequency-alkaline and steam explosion pretreatments. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering* **2014**, 7, 68-82
- [43] Mellor, M.; Hawkes, I. Measurement of tensile strength by diametral compression of discs and annuli. *Eng. Geol.* **1971**, 5, 173– 225
- [44] Park, J.; Meng, J.; Lim, K.-H.; Rojas, O. J.; Park, S. Transformation of lignocellulosic biomass during torrefaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2013**, 100, 199-206
- [45] Donohoe, B.S.; Decker, S. R.; Tucker, M. P.; Himmel, M. E.; Vinzant, T. B. Visualizing lignin coalescence and migration through maize cell walls following thermochemical pretreatment. *Biotechnology and Bioenergy* **2008**, 101, 913-925
- [46] Stelte, W.; Holm, J. K.; Sansai, A. R.; Barsberg, S.; Ahrenfeldt, J.; Henriksen, U. B. A study of bonding and failure mechanisms in fuel pellets from different biomass resources. *Biomass Bioenergy* **2011**, 35, 910-918
- [47] 工藤 真二., バイオマス炭化物の成型強度発現メカニズムの解明. 2018 年度 (株) 神戸製鋼所 共同研究報告書.

- [48] Kudo, S.; Okada, J.; Ikeda, S.; Yoshida, T.; Asano, S.; Hayashi, J.-i. Improvement of Pelletability of Woody Biomass by Torrefaction under Pressurized Steam. *Energy Fuels* **2019**, 33, 11253-11262
- [49] Song, J.; Chen, C.; Zhu, S.; Zhu, M.; Dai, J.; Ray, U.; Li, Y.; Kuang, Y.; Li, Y.; Quispe, N.; Yao, Y.; Gong, A.; Leiste, U.H.; Bruck, H.A.; Zhu, J. Y.; Vellore, A.; Li, H.; Minus, M.L.; Jia, Z.; Martini, A.; Li, T.; Hu, L. Processing bulk natural wood into a high-performance structural material *Nature* **2018**, 554, 224-228
- [50] BP Statistical Review of World Energy, (2013)
- [51] Ariyama, T.; Sato, M. Optimization of Ironmaking Process for Reducing CO₂ Emissions in the Integrated Steel Works. *ISIJ International*. **2006**, 46, 1736-1744
- [52] Kudo, S.; Mori, A.; Soejima, R.; Murayama, F.; Karnowo; Nomura, S.; Dohi, Y.; Norinaga, K.; Hayashi, J.-i., Preparation of Coke from Hydrothermally Treated Biomass in Sequence of Hot Briquetting and Carbonization. *ISIJ International* 2014, 54, 2461-2469.
- [53] Kudo, S.; Mori, A.; Hayashi, G.; Yoshida, T.; Okuyama, N.; Norinaga, K.; Hayashi, J.-i., Characteristic Properties of Lignite to be Converted to High-Strength Coke by Hot-Briquetting and Carbonization. *Energy & Fuels* 2017, 32, 4364-4371.

謝辞

本研究は令和3年4月から令和5年3月までの2年間、九州大学総合理工学府材料理工学専攻化学反応工学講座において林潤一郎教授、工藤真二准教授、浅野周作助教授のご指導のもと取り組みました。本研究を行うにあたり、ご指導・ご助言いただきました林潤一郎、工藤真二准教授、浅野周作助教授、お世話になりましたすべての方々に対して、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。ありがとうございました。

林潤一郎教授には、先行研究についての多くの知見や得られた実験結果に対する様々な考察だけにとどまらず、正確な語句の意味や英語表現、社会人としての心構え、政治・経済などこれからの生活に必要な知識もご教授いただきました。本論文を完成させることができたのも林先生の熱心なご指導があつてのものと思っております。心より感謝申し上げます。

工藤真二准教授には、検討会や発表練習などで発表資料の不備や理解不足などへのご指摘やご助言をいただきました。様々な質疑をいただき、自分では気づかない新たな視点を教えてくださいました。また、修士論文作成にあたり、要旨やパワーポイントの添削など多くのサポートをしていただきました。心より感謝申し上げます。

浅野周作助教授には、検討会や発表練習などで貴重なご意見をいただきました。また、研究環境の整備・改善にご尽力くださいました。本研究を進めることができたのも浅野先生のサポートのおかげです。心より感謝申し上げます。

事務員の里恵美さん、テクニカルスタッフの八山靖代さん、森明日香さんには研究生活をバックアップしていただくとともにあらゆる面でサポートして頂きました。心より感謝申し上げます。

同期の皿海翔也君、本村紅稀君、Gao Zhenhao 君とは、日々の雑談のみならず、娯楽や食事などたくさん楽しい思い出を作ることができました。同期のみんなのおかげで非常に充実した2年間で過ごすことができました。心より感謝申し上げます。今後も長く付き合っていだけますと幸いです。よろしく願いいたします。

修士1年の石田慎之介君、松下瑞希君、溝口莉功君、南崎凌汰君、山本尚君、Huguanyu 君、学部4年の大西岳人君、大西翔吾君には、息抜きとなるような日々の雑談にも付き合ってもらい、非常に楽しく過ごすことができました。心より感謝申し上げます。

博士、修士課程の先輩方には、研究室での役割や行事など研究室のことで知らないことがあったときに優しく教えて下さいました。また、発表練習にも来てくださり、アドバイスを頂きました。先輩方がたくさん話しかけて下さったおかげで、研究室生活を楽しく、有意義に過ごすことができました。心より感謝申し上げます。

今回の研究は決して一人では成しえないものであり、林潤一郎教授、工藤真二准教授、浅野周作助教授、事務員の皆様、テクニカルスタッフの皆様、先輩方、同期、後輩など多くの手助けがあったからこそできたものであると思います。至らない点多々あり、ご迷惑をお

かけしてしまうこともありましたが、皆様に助けていただき、研究を完遂することができました。2年という短い間ではございましたが本当にありがとうございました。

最後に、大学院まで進学することを許して下さい、研究に集中できる環境を整えて、様々な支援をし続けてくれた両親と親族に心から感謝申し上げます。

本研究は多くの方々のご協力によって行うことができました。ご協力くださったすべての方々に今一度、心より御礼申し上げます。

令和5年2月10日

渡里 大樹